Campus de São Carlos

EFEITO DO TAMANHO MÉDIO DE
PARTICULADO SOBRE A CONVERSÃO E O
COEFICIENTE GLOBAL DE TAXA DE REAÇÃO
NA ABSORÇÃO DE SO_2 POR CALCÁRIO EM
REATOR DE LEITO FLUIDIZADO

GIOVANILTON FERREIRA DA SILVA

Orientador: Prof. Dr. Josmar Davilson Pagliuso

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**ESCOLA DE ENGENHARIA
DE SÃO CARLOS**

Serviço de Pós-Graduação EESC/USP

EXEMPLAR REVISADO

Data de entrada no Serviço: 30 / 10 / 01

Ass.: *Guilherme*

**EFEITO DO TAMANHO MÉDIO DE PARTICULADO
SOBRE A CONVERSÃO E O COEFICIENTE GLOBAL
DE TAXA DE REAÇÃO NA ABSORÇÃO DE SO_2 POR
CALCÁRIO EM REATOR DE LEITO FLUIDIZADO**

Giovanilton Ferreira da Silva

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

ORIENTADOR: Prof. Dr. Josmar Davilson Pagliuso

São Carlos
2001

DEDALUS - Acervo - EESC

31100036820

Class. TESE-EESC
Cutt. 55 40
Tombo T0252/01

12 12 772

Ficha catalográfica preparada pela Seção de Tratamento
da Informação do Serviço de Biblioteca – EESC/USP

S586e

Silva, Giovanilton Ferreira da

Efeito do tamanho médio de particulado sobre a conversão e o coeficiente global de taxa de reação na absorção de SO_2 por calcário em reator de leito fluidizado / Giovanilton Ferreira da Silva. -- São Carlos, 2001.

Dissertação (Mestrado) -- Escola de Engenharia de São Carlos-Universidade de São Paulo, 2001.

Área: Engenharia Mecânica.

Orientador: Prof. Dr. Josmar Davilson Pagliuso.

1. Leito fluidizado. 2. Sulfatação.
3. Absorção de enxofre. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: Engenheiro **GIOVANILTON FERREIRA DA SILVA**

Dissertação defendida e julgada em 20-08-2001 perante a Comissão Julgadora:

Prof. Dr. **JOSMAR DAVILSON PAGLIUSO (Orientador)**
(Escola de Engenharia de São Carlos - USP)

Aprovado

Prof. Dr. **FERNANDO EDUARDO MILIOLI**
(Escola de Engenharia de São Carlos - USP)

Aprovado

Prof. Tit. **JOSÉ RENATO COURY**
(Universidade Federal de São Carlos - UFSCar)

APROVADO

Prof. Associado **ARTHUR JOSÉ VIEIRA PORTO**
Coordenador do Programa de Pós-Graduação
em Engenharia Mecânica

JOSÉ CARLOS A. CINTRA
Presidente da Comissão de Pós-Graduação da EESC

Para os meus pais José Walter e Antônia, pela dignidade e ensinamentos.

Aos meus irmãos Alzilene, Alzira, Alzivane, José Walter Jr e Genilson, pelo companheirismo e amizade.

Para José Francisco de Oliveira Santos, Enaura lopes e Anderson Lopes, minha profunda gratidão e sincero gostar.

Em memória da minha avó Maria Isabel da Silva Teles, pela enorme bondade do seu coração e sua generosidade.

À minha esposa Andrea, flor e mel da minha vida, à pura claridade do sol do amor intenso.

*“Não acreditem em mim! Eu também não sei nada!
Só sei que diante de mim existe aberta uma grande
porta escura, e além dela é o infinito – um infinito
que não acaba nunca! Só sei que a vida é muito
curta demais para viver e muito longa demais para
morrer!”. Vinicius de Moraes*

Agradecimentos

Desejo expressar minha profunda e sincera gratidão a todos: os amigos Adriano, Claudionor, Felipe, Fernando de Lima Camargo, João Paulo, José Antônio, Luciano, Luben, Manoel, Márcio; aos técnicos Evandro César Bueno, Hélio José Donisete Trebbi, Roberto Prata Vieira e Theodomiro Fernando Luchesi; aos professores Prof. Dr. Paulo Seleguin Jr., Prof. Dr. Antônio Moreira e o Prof. Dr. Geraldo Lombardi; que de algum modo ajudaram na elaboração deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Josmar Davilson Pagliuso, pela excelente orientação fornecida durante a elaboração deste trabalho.

Um agradecimento especial ao Prof. Dr. Fernando Eduardo Milioli por seus valiosos conselhos, pelo espírito profissional dedicado, pela atenciosa e cuidadosa co-orientação.

À Coordenadoria de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES, pela bolsa de estudo concedida.

SUMÁRIO

	páginas
LISTA DE FIGURAS.....	<i>i</i>
LISTA DE TABELAS.....	<i>iv</i>
LISTAS DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....	<i>v</i>
LISTAS DE SÍMBOLOS.....	<i>vi</i>
RESUMO.....	<i>x</i>
ABSTRACT.....	<i>xi</i>
1 – INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	01
1.1 – A geração de energia elétrica no Brasil.....	01
1.2 – Emissões de dióxido de enxofre e o meio ambiente.....	04
1.3 – Técnicas de dessulfurização.....	07
1.3.1 – Dessulfurização prévia à combustão.....	08
1.3.2 – Dessulfurização depois da combustão.....	08
1.3.3 – Absorção de SO ₂ em leito fluidizado com injeção de calcário.....	09
1.3.3.1 – Características do absorvente.....	09
1.4 – Objetivos.....	11
2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	12
2.1 – Calcinação.....	12
2.1.1 – Efeito da temperatura.....	15
2.1.2 – Efeito do tamanho da partícula.....	17
2.1.3 – Tipo de calcário.....	19
2.2 – Sulfatação.....	19
2.2.1 – Efeito da temperatura.....	26
2.2.2 – Efeito da difusão na reação de sulfatação.....	28
2.2.3 – Efeito do tamanho da partícula de calcário.....	30
3 – SISTEMA EXPERIMENTAL.....	37
3.1 – Descrição geral do sistema experimental.....	37

3.2 – Fornecimento de ar.....	39
3.3 – Aquecimento do ar.....	40
3.4 – Reator de leito fluidizado.....	43
3.5 – Sistema de tomadas de temperatura.....	48
3.6 – Sistema de injeção e mistura de SO_2	49
3.7 – Análise da composição dos gases.....	50
3.8 – Materiais.....	52
3.9 – Sistema de aquisição de dados e cálculos.....	53
3.10 – Procedimento experimental.....	54
4 – METODOLOGIA DE REDUÇÃO DE DADOS.....	55
5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	70
5.1 – Efeito do diâmetro da partícula de calcário CI.....	70
5.1.1 – Calcinação.....	70
5.1.2 – Taxa de conversão da reação de sulfatação.....	72
5.1.3 – Conversão na reação de sulfatação.....	75
5.1.4 – Coeficiente global de taxa de reação.....	78
5.2 – Efeito do Tipo de Calcário.....	85
5.2.1 – Calcinação.....	85
5.2.2 – Taxa de conversão da reação de sulfatação.....	86
5.2.3 – Conversão na sulfatação.....	87
6 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	90
6.1 – Conclusões.....	90
6.2 – Sugestões.....	91
7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	92
APÊNDICE A.....	101

LISTA DE FIGURAS

		páginas
FIGURA 2.1	Representação de uma partícula de calcário durante a decomposição térmica.....	13
FIGURA 2.2	Variação da porosidade e da área superficial com temperatura para uma partícula de calcário de 2 μm . BORGWARDT (1988).....	17
FIGURA 2.3	Área superficial (BET) em função temperatura para partícula de calcário de 1,11 e 50 μm , tempo de residência 0.5s. SLAUGHTER <i>et al.</i> (1988).....	18
FIGURA 2.4	Esquema do processo de calcinação e sulfatação em leito fluidizado.....	20
FIGURA 2.5	Diagrama de equilíbrio químico do sistema CaS , CaO , CaSO_4 em função das pressões parciais do O_2 , CO_2 e SO_2 . Para uma pressão total do sistema de 1 bar. (LYNGFELT e LECKNER (1993).....	22
FIGURA 2.6	Absorção de enxofre em função da temperatura. MOSS (1980).....	27
FIGURA 2.7	Representação da conversão para uma reação química, em função do inverso do diâmetro das partículas. FIGUEREDO e RIBEIRO (1989).....	31
FIGURA 2.8	Efeito do tamanho da partícula na taxa de sulfatação STOUFFER e YOON (1989).....	32
FIGURA 2.9	Taxa de reação de Sulfatação versus $1/D_p$ para os calcários 1337,1351,1342 e 1360 BORGWARDT (1970).....	34
FIGURA 2.10	Efeito da temperatura na reação de sulfatação para dois tamanhos de partículas 20 –32 μm (a) e 710 –850 μm (b) FUERTES <i>et al</i> (1993).....	37
FIGURA 3.1	Sistema experimental.....	39
FIGURA 3.2	Esquema do fornecimento de ar para o reator de leito fluidizado.....	41
FIGURA 3.3	Representação esquemática do aquecedor elétrico de ar.....	43
FIGURA 3.4	Reator de leito fluidizado borbulhante.....	45
FIGURA 3.5	Esboço do injetor e o detalhe da distribuição dos injetores na placa.....	46
FIGURA 3.6	Esboço do sistema de injeção de calcário do reator.....	48
FIGURA 3.7	Detalhe da construção injetor de calcário.....	49

FIGURA 3.8	Misturador de gases instalado na saída do aquecedor utilizado para misturar a fração de SO_2 ao aquecido que fluidizar o leito.	51
FIGURA 3.9	Analísadores de gases.....	53
FIGURA 4.1	Casca esférica em torno de uma partícula de calcário.....	63
FIGURA 5.1	Variação da concentração de CO_2 em função do tempo, no processo de calcinação do calcário CI, com diâmetros entre, 390 a 770 μm , e temperatura de 850°C.....	73
FIGURA 5.2	Análise de difração de Raio X do calcário CI de diâmetro 545 μm sulfatado a 850°C.....	74
FIGURA 5.3	Curvas da variação temporal da concentração de SO_2 durante sulfatação do calcário CI para os diâmetros 390 μm , 462 μm , 545 μm , 650 μm e 770 μm , na temperatura de 850°C.....	76
FIGURA 5.4	Variação temporal da taxa de conversão do calcário CI, diâmetros de partícula entre 390 e 770 μm e temperatura de 850°C.....	76
FIGURA 5.5	Variação temporal da taxa de conversão do calcário CI para os diâmetros de partícula 390 μm e 770 μm e temperatura de 850°C.....	77
FIGURA 5.6	Variação temporal da conversão para o calcário CI de diâmetros entre 390 e 770 μm , na temperatura de 850°C.....	78
FIGURA 5.7	Variação da conversão final em função do diâmetro médio das partículas do calcário CI na temperatura de 850°C.....	79
FIGURA 5.8	Variação temporal do coeficiente global de taxa de reação para o calcário CI de diâmetros 770, 650 e 545 μm , na temperatura de 850°C.....	81
FIGURA 5.9	Variação temporal do coeficiente global de taxa de reação para o calcário CI de diâmetros 390 e 462 μm , na temperatura de 850°C.....	82
FIGURA 5.10	Coeficiente global de taxa de reação em função da concentração de SO_2 na descarga do reator. (a) equação (4.48) e (b) correlação de FIELDES <i>et al</i> (1979) Equação 5.1.....	84
FIGURA 5.11	Variação temporal do coeficiente global de taxa de reação modificado do calcário CI de diâmetros entre 390 e 770 μm , temperatura de 850°C.....	86
FIGURA 5.12	Variação temporal do coeficiente global de taxa de reação modificado para o calcário CI de diâmetros 390 e 770 μm , na temperatura de 850°C.....	86
FIGURA 5.13	Liberação de CO_2 durante a calcinação dos calcários CI e MI, diâmetro de 390 μm , temperatura de 850°C e velocidade 0,20848 m/s.....	87
FIGURA 5.14	Comparação da taxa de conversão dos calcários CI e MI de diâmetro 390 μm , temperatura de 850°C, velocidade de 0,20848 m/s.....	88

FIGURA 5.15	Comparação da variação temporal da conversão para os calcários CI e MI de diâmetro 390 μm , temperatura de 850°C e velocidade de 0,20848 m/s.....	89
FIGURA 5.16	Comparação da conversão final em função do diâmetro para os calcários CI e MI na temperatura de 850°C.....	90
FIGURA A1	Variação da concentração de CO_2 em função do tempo, no processo de calcinação do calcário MI, com diâmetros entre, 390 a 770 μm , e temperatura de 850°C.....	102
FIGURA A2	Curvas da variação temporal da concentração de SO_2 durante sulfatação do calcário MI para os diâmetros 390 μm , 462 μm , 545 μm , 650 μm e 770 μm , na temperatura de 850°C.....	103
FIGURA A3	Variação temporal da taxa de conversão do calcário MI, diâmetros de partícula entre 390 a 770 μm e temperatura de 850°C.....	104
FIGURA A4	Variação temporal da conversão para o calcário MI de diâmetros entre 390 e 770 μm , na temperatura de 850°C.....	105
FIGURA A5	Variação da conversão final em função do diâmetro médio das partículas do calcário MI na temperatura de 850°C.....	106

LISTA DE TABELAS

TABELA 1.1 – Previsão da oferta de energia elétrica no Brasil (GW) Eletrobrás.(2000).....	01
TABELA 1.2 – Previsão da distribuição da matriz de geração elétrica no Brasil(GW). Eletrobrás.(2000).....	02
TABELA 1.3 – Limites legais para a qualidade do ar CONAMA (1990).....	06
TABELA 1.4 – Teores máximos de SO_2 autorizados para centrais térmicas CONAMA (1990).....	07
TABELA 1.5 – Síntese dos principais processos de dessulfurização.....	09
TABELA 2.1 – Características físicas e químicas do calcário calcítico e dolomítico, HAYASHI <i>et al</i> (1996).....	26
TABELA 2.2 – Resultados para sulfatação do calcário Penrith. Adaptado de DENNIS E HAYHURST (1986).....	34
TABELA 3.1 – Informações sobre a posição dos termopares.....	52
TABELA 3.2 – Granulometria das partículas utilizadas.....	55
TABELA 3.3 – Composição química (%peso/peso) dos calcários calcíticos(CI) e magnesiano (MI).....	56
TABELA 5.1 – Composição química dos calcários calcíticos(CI) e magnesiano (MI).....	89

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

I-Ci	Calcítico de Itaú de Minas
I - Mi	Magnesiano de Itaú de Minas
ASME	American Society of Mechanical Engineers
CONOMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CSN	Companhia Siderúrgica nacional
DNPM	Departamento Nacional de Produção Mineral
EESC	Escola de Engenharia de São Carlos
ELETROBRAS	Empresa Brasileira de Energia
NETeF	Núcleo de Engenharia Térmica e Fluidos- EESC
UNIPED	International Union of Producers and Distributors of Electrical Energy
USP	Universidade de São Paulo
CAPES	Coordenadoria de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
FAPESP	Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolo	Descrição	Unidade
A	Área da seção transversal do leito	m^2
Ar	Número de Arquimedes	adm
A_0	Área específica definida por STUBINGTON, BARRET & LOWRY (1984)	mm^2
a, b	Constantes para correlação do tamanho de bolha	-
$CaCO_3$	Carbonato de cálcio	-
CaO	Óxido de cálcio	-
$CaSO_4$	Sulfato de cálcio	-
$C_{SO_2}^{bH}$	Concentração de SO_2 na fase de bolhas no topo do leito	$\frac{kmol_{SO_2}}{m^3}$
$C_{SO_2}^b$	Concentração de SO_2 na fase de bolhas	$\frac{kmol_{SO_2}}{m^3}$
$C_{SO_2}^e$	Concentração de SO_2 entrando no leito	$\frac{kmol_{SO_2}}{m^3}$
$C_{SO_2}^P$	Concentração de SO_2 na fase do particulado	$\frac{kmol_{SO_2}}{m^3}$
$C_{SO_2}^r$	Concentração de SO_2 na superfície da partícula de calcário	$\frac{kmol_{SO_2}}{m^3}$
$C_{SO_2}^s(t)$	Concentração de SO_2 saindo do leito	$\frac{kmol_{SO_2}}{m^3}$
d_p	Diâmetro das partículas de calcário	m
d_{areia}	Diâmetro das partículas de areia no leito	m
d_b	Diâmetro médio de bolhas no leito	m

D_G	Coeficiente difusão molecular gasosa	$\frac{m^2}{s}$
$\frac{dX}{dt}$	Taxa de conversão	$\frac{kmol_{SO_2}}{kmol_{Ca} \cdot s}$
E	Coeficiente de difusão efetivo na fase particulado	$\frac{m^2}{s}$
g	Aceleração da gravidade	$\frac{m}{s^2}$
H	Altura do leito na velocidade de fluidização	m
H_{mf}	Altura do leito na velocidade mínima de fluidização	m
J_{SO_2}	Taxa de difusão de SO_2 no gás	$\frac{kmol_{SO_2}}{s}$
k_A	Coeficiente de taxa de reação intrínseco	$\frac{m}{s}$
K_A	Coeficiente global de taxa de reação	$\frac{m}{s}$
K_{bp}	Coeficiente de troca de massa entre as fases de bolhas e a de particulado	$\frac{m^3}{s}$
M_{areia}	Massa de areia no interior do leito	kg
M_g	Magnésio	-
M_A	Massa de calcário introduzida no leito	kg
m_A	É a massa de uma partícula de calcário natural	kg
n_L	Número de partículas de calcário natural na batelada	adm
P_{ap}	Pressão à montante da placa de orifício	$mmca$
P_{local}	Pressão atmosférica	Pa
R	Constante universal dos gases	$\frac{J}{kmol \cdot K}$
r	Raio de uma partícula de calcário	m
$R_A, \mathfrak{R}_A$	Taxa total de consumo de calcário, taxa de reação de uma partícula de calcário	$\frac{kmol_{Ca}}{s}$

R_{SO_2}	Taxa de consumo de SO_2 por uma partícula de calcário	$\frac{kmol_{SO_2}}{s}$
Sh	Número de Sherwood	adm
S	Enxofre	-
SO_2	Dióxido de enxofre	-
t	Tempo de reação	s
T	Temperatura do leito	$^{\circ}C$
U	Velocidade de fluidização	$\frac{m}{s}$
U_b	Velocidade de bolha (ou do gás na fase de bolhas)	$\frac{m}{s}$
U_{mf}	Velocidade mínima de fluidização	$\frac{m}{s}$
V_b	Volume de bolha	m^3
W_{Ca}	Massa molecular do cálcio	$\frac{kg}{kmol_{Ca}}$
W_{SO_2}	Taxa de difusão molar de SO_2 na direção da partícula	$\frac{kmol_{SO_2}}{s}$
X	Conversão de	$\frac{kmol_{SO_2}}{kmol_{Ca}}$
Y_{Ca}	Fração de cálcio no calcário natural	$\frac{kg_{Ca}}{kg_{calcário}}$
Y_{Mg}	Fração de magnésio no calcário natural	$\frac{kg_{Mg}}{kg_{calcário}}$
z	Distância axial ao longo do leito	m

Letras gregas

Símbolo	Descrição	Unidade
χ	Fator de fluxo bolhas / particulado	adm
ϵ_{mf}	Fração de vazio do leito na velocidade mínima de fluidização	adm

φ_{areia}	Esfericidade da areia	adm
μ_{Ar}	Viscosidade do ar	$\frac{\text{kg}}{\text{m} \cdot \text{s}}$
$\mathfrak{R}_A$	Taxa de reação de uma partícula de calcário	$\frac{\text{kmol}_{\text{Ca}}}{\text{s}}$
$\mathfrak{R}_{\text{SO}_2}$	Taxa de consumo de SO_2 por uma partícula de calcário	$\frac{\text{kmol}_{\text{Ca}}}{\text{s}}$
$C_{\text{SO}_2}^b$	Concentração de SO_2 na fase de bolhas	$\frac{\text{kmol}_{\text{SO}_2}}{\text{m}^3}$
ρ_{Ar}	Densidade do ar	$\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$
ρ_{areia}	Densidade da areia	$\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$
ρ_L	Densidade do calcário	$\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$
ξ	Distância radial do centro da partícula	m
ϕ	Esfericidade da areia	adm

Subíndices

A	Refere-se à fração reativa do calcário calcinado ($\text{CaO} + \text{Mg}$)	-
L	Refere-se ao calcário natural	-

RESUMO

Neste trabalho estudou-se o efeito da granulometria do calcário na absorção de SO_2 em batelada em reator de leito fluidizado borbulhante. Conversão e Coeficiente global de reação foram estabelecidos a partir de condições simuladas, típicas de combustão em leito fluidizado. O sistema experimental foi constituído por um reator de 160 mm de diâmetro interno e altura de 450 mm. Utilizou-se granulometria estreita de dois tipos de calcários com diâmetros médios de 390, 462, 545, 650 e 770 μm . A areia de quartzo que compunha o leito tinha diâmetro igual ao do calcário. O ar foi aquecido por resistências elétricas e acrescido de frações de SO_2 , alcançado concentrações em torno de 1000 ppm. Os experimentos foram realizados com bateladas de 50 g de calcário, temperatura fixa de 850 °C, e relação entre velocidades de fluidização e de mínima fluidização foi mantida 4/1. Os resultados mostram que a conversão variou entre 10 a 40% para o calcário magnesiano e 8 a 25% para o calcítico. O coeficiente global de taxa de reação aumentou com redução do diâmetro. O modelo de redução de dados não respondeu satisfatoriamente para partículas de 462 e 390 μm .

Palavras – chave: leito fluidizado; sulfatação; absorção de enxofre;

ABSTRACT

This work concerns the study of the effect of limestone particle size on SO_2 absorption in bench fluidized bed reactor plant. Conversion and global reaction rate coefficients were established for simulated conditions typical to fluidized bed combustion of coal. The reactor had an internal diameter of 160 mm and 450 high. The bed was fluidized with air containing a concentration of about 1000 ppm of SO_2 . Narrows size distribution of two types of limestone with overage diameters of 390, 462, 545, 650 and 770 μm . It were used sand of quartz that composed the bed had the same diameter of the limestone. The experiments were carried out on a batch mode introducing samples of 50 g limestone into the bed. The temperature of the process was fixed in 850. $^{\circ}C$. The ration between gas fluidization velocity and minimum fluidization velocity was fixed about 4/1. The results show that the conversion varied among 10 to 40% for the magnesiano and 8 to 25% for the calcítico limestone. The global of reaction rate coefficient increased with reduction of diameter. The data reduction model did not answer satisfactorily for particles of 462 and 390 μm .

Keywords: fluidized bed; sulfation; sulphur absorption

1 – INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 – A geração de energia elétrica no Brasil

Os problemas energéticos que se anunciam para os próximos anos no Brasil, com saturação da geração de energia hidroelétrica, nos impõem a busca de saídas que sejam ao mesmo tempo, econômica e tecnologicamente viáveis, e tenham impactos ambientais minimizados. Grande parte da demanda energética ainda deverá ser suprida através de combustíveis fósseis, tais como gás natural, petróleo e carvão mineral. As chamadas fontes renováveis de energia não são capazes de suprir a demanda de energia que o país necessita.

Para atender a esta demanda é necessário um aumento na capacidade já instalada um salto de 61,3 GW em 1998 para 106,6 GW em 2008, representando uma expansão média decenal de 45,3 GW. Na Tabela 1.1 pode-se observar esse crescimento e ainda a contribuição por região. Além disso, a Tabela 1.2 apresenta como a matriz energética será distribuída. Apresentando um crescimento decenal de 14,7. A participação das usinas termelétricas que eram 8,64% em 1988 passará para 18,76% em 2008.

TABELA 1.1 – Previsão da oferta de energia elétrica no Brasil (GW)
Eletrobras (2000).

SISTEMA	ATUAL	FUTURO		INCREMENTO
	1998	2003	2008	DECENAL
Sul/Sudeste/ Centro Oeste (1)	44,7	64,2	78,0	33,3
Norte/Nordeste	14,7	17,1	24,9	10,2
Norte Isolados	1,9	2,9	3,7	1,8
Total Brasil (2)	61,4	84,2	106,6	45,3

(1) Inclui Interligação Argentina 1.000 MW (2000) e 1.000 MW (2001).

(2) Inclui somente 50% de Itaipu.

TABELA 1.2 – Previsão da distribuição da geração energia elétricas no Brasil (GW) Eletrobras (2000).

TIPO	ATUAL		FUTURO	
	1998	2003	2008	INCREMENTO DECENAL
Hidrelétrica	56,0	68,4	84,6	28,6
Termelétrica	5,3	13,8	20,0	14,7
Interligação c/ Argentina	–	2,0	2,0	2,0
Total Brasil (2)	61,4	84,2	106,6	45,3

É neste contexto que o carvão brasileiro renasce como uma fonte energética capaz de suprir a demanda de energia exigida para os próximos anos. As extensas reservas disponíveis no Brasil são estimadas em aproximadamente 32 milhões de toneladas de carvão mineral e são capazes de gerar 18.900 MW por cem anos. Os carvões brasileiros são classificados como betuminosos e sub-betuminosos com alto teores de cinzas e enxofre

Os problemas freqüentemente associados à queima dos carvões minerais brasileiros referem-se principalmente à poluição ambiental. O enxofre e o nitrogênio contido nos carvões, além do nitrogênio do ar, reagem para formar óxidos que por sua vez reagem na atmosfera, dando origem às chuvas ácidas. Estes são responsáveis por danos causados ao meio ambiente, como agressões à vegetação, acidificação dos recursos hídricos, aumento da corrosão dos materiais de construção, entre outros. Os ácidos sulfuroso e sulfúrico, ligados à presença de SO_2 e de SO_3 , são responsáveis por cerca de 60 a 70 % da acidez das chuvas, daí a importância da minimização de emissões do dióxido de enxofre.

O processo de combustão em leito fluidizado apresenta-se como o mais adequado para os carvões Brasileiros, permitindo o controle eficaz de emissões na própria câmara de combustão. MILIOLI (1996) apresenta uma revisão de literatura relativa à pesquisa em combustão em leito fluidizado de carvões minerais Brasileiros e similares. No processo de combustão em leito fluidizado, o carvão representa de 1 a 5 % da massa total presente no leito, permitindo a manutenção de temperaturas processos moderadas, entre 800 a 900°C, não ocorrendo fusão de cinzas. A formação

de NO_x oriundo do ar de combustão acontece em temperaturas acima de $1000^\circ C$, ficando sua emissão restrita ao nitrogênio existente no próprio combustível. O enxofre liberado na combustão é absorvido *in loco* pela injeção de calcário.

Estudos fundamentais sobre absorção de SO_2 por calcário em leito fluidizado são imprescindíveis para o esclarecimento de modos e mecanismos de absorção, e fenômenos de transporte no leito. São também essenciais estudos de caracterização e classificação dos calcários brasileiros, visto que informações sobre os nossos materiais são escassas. As pesquisas podem ser voltadas para os processos externos (fenômenos relativos ao processo de fluidização: atrito, elutriação, mistura gasosa, mistura de particulado) ou internos à partícula (difusão em macroporos, difusão em microporos, difusão na fase sólida e cinética das reações químicas). Ao ser injetado no processo, o calcário sofre calcinação liberando CO_2 e gera uma estrutura de elevada porosidade. A sulfatação então ocorre com o SO_2 sendo absorvido nas superfícies de CaO , produzindo $CaSO_4$.

Está em curso no Núcleo de Engenharia Térmica e Fluidos (NETeF) da ESSC-USP um extenso programa de pesquisa na área de energia, mais especificamente relacionado ao processo de combustão em leito fluidizado de carvões minerais. O programa busca contribuir para utilização equilibrada dos carvões minerais brasileiros para geração termoelétrica, através do desenvolvimento de tecnologia adequada com ênfase na contenção de emissões poluentes.

As pesquisas correntes estão voltadas para a combustão de carvão e para absorção de SO_2 por calcários. Há três linhas de estudos em andamento, respectivamente em plantas de combustão em leito fluidizado piloto e de bancada, e em termogravimetria. Este trabalho refere-se ao estudo do efeito do tamanho do diâmetro da partícula de calcário na absorção de SO_2 em reator de leito fluidizado de bancada. Nessa linha há outras duas pesquisas que foram concluídas, investigado os efeitos do tipo de calcário, (CAMARGO 2001), e da temperatura do processo (COSTA 2000). Além dessas, há ainda outras duas pesquisas em fase inicial, para investigação dos efeitos da distribuição granulométrica do calcário, e da temperatura do processo sob combustão contínua de carvão.

1.2 – Emissões de dióxido de enxofre e o meio ambiente

O dióxido de enxofre é um gás incolor, de sabor ácido e odor irritante, não inflamável, de densidade relativa de 2,279. É altamente solúvel em água (10,5g/100ml a 20°C). O dióxido de enxofre se comporta como um gás irritante e sufocante. A saúde humana é afetada com concentrações relativamente baixas, na faixa de 650 – 1300 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. É classificado como irritante das vias superiores e profundas (brônquios). Sua principal ação é a irritação, resultando uma constrição reflexa dos brônquios (bronco constrição) e aumento da resistências ao fluxo pulmonar. Isto ocorre devido á alta solubilidade do SO_2 em água. Por isso, os danos a saúde tornar-se mais intenso em ambientes muito úmidos, LARINI (1997).

O dióxido de enxofre forma-se durante a queima de combustíveis fósseis, notadamente o carvão e o óleo combustível. O enxofre (S) acha-se presente no carvão mineral sob forma de pirita (sulfeto de ferro), de sulfato (em pequenas quantidades), constituindo grave problema nas siderúrgicas e centrais termelétricas. Cerca de 75 a 100 milhões de toneladas de enxofre são lançados anualmente em todo o planeta (dados referentes ao ano de 1983). A queima do carvão representa 60% do enxofre emitido, seguido pela queima de derivados de petróleo 30% e outros processos 10%, MACINTYRE (1990).

O SO_2 é um precursor da chuva ácida e promotor de reações alérgicas, portanto, sua determinação e controle é de fundamental importância. As chuvas ácidas são responsáveis pelos danos causados ao meio ambiente, dizimando a fauna e destruindo plantações, pela acidificação dos recursos hídricos (as águas de lagos e rios tornam-se ácidas, ocasionando a morte dos peixes e da fauna aquática), aumento da corrosão dos materiais de construção.

Os gases óxido de enxofre e óxido de nitrogênio, através de reações químicas, e na presença de luz solar, transformam-se em ácidos sulfúrico e sulfuroso, nitroso e nítrico, que diluídos na água, precipitam sob forma de chuva ácida. Os ácidos sulfuroso e sulfúrico, formados a partir de SO_2 e SO_3 , são responsáveis por cerca de 60 a 70% da acidez das chuvas, daí a importância da eliminação do dióxido de enxofre.

No Brasil, um dos poucos estudos multidisciplinares para avaliar como se conjugam poluição do ar gerada pela atividade industrial e a organização sócio espacial da cidade, no caso Volta Redonda no Rio de Janeiro, a fim identificar espaços críticos para a saúde de sua população, foi apresentado por PEITER e TOBAR (1998). O trabalho constitui na identificação das áreas mais afetadas pela poluição do ar por SO_2 emitidas pela CSN (Companhia Siderúrgica Nacional). Verificaram que todos os bairros de nível de poluição elevada apresentavam condições sócias econômicas precárias, percebendo-se uma nítida segregação sócio econômica, sendo as áreas menos poluídas e com melhor acesso aos serviços públicos aquelas ocupadas por grupos de maior renda.

Devido a pressão dos movimentos ecológicos seriamente engajados na luta em defesa da qualidade de vida e do meio ambiente, os poderes públicos foram obrigados a adotar uma legislação cada vez mais rigorosa para as emissões de SO_2 na atmosfera.

O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) estabeleceu em 1990 os padrões da qualidade do ar no Brasil, na resolução nº 3 de 28/06/90. A Tabela 1.3 mostra os limites impostos pela legislação brasileira para o controle de emissões de gases em termoelétricas. Na Tabela 1.3, os padrões primários de qualidade do ar são concentrações de poluentes que ultrapassadas poderão afetar a saúde da população, e padrões secundários de qualidade do ar são as concentrações de poluentes abaixo das quais se prevê o mínimo efeito adverso sobre o bem estar da população, assim como o mínimo de dano à fauna, à flora, aos materiais e ao meio ambiente. O critério adotado de tempo médio implica que para um breve intervalo de tempo, a concentração do poluente pode ultrapassar o padrão sem contudo, causar efeitos nocivos.

Na Tabela 1.4 estão as informações referentes as fontes fixas de emissões com potência nominal maior e menor que 70 MW para os seguintes equipamentos: caldeiras, geradores de vapor, centrais para a geração de energia elétrica, fornos, fornalhas, estufas e secadores para geração e uso de energia térmica, incineradores e gaseificadores. Define-se os limites máximos de emissão de partículas totais e dióxido de enxofre (SO_2), que são expressos em peso de poluentes por poder calorífico superior do combustível e densidade calorimétrica. Para classe I (áreas a

serem atmosféricamente preservadas; nestas área fica proibida qualquer atividade econômica que gere poluição) e classe II e III (área que são de proteção ambiental).

TABELA 1.3: Limites legais para a qualidade do ar, segundo o CONAMA (1990).

Poluentes	Padrão Primário		Padrão Secundário	
	Concentração média (*) anual ($\mu\text{g}/\text{m}^3_{\text{ar}}$)	Concentração média que pode ser excedida uma vez por ano ($\mu\text{g}/\text{m}^3_{\text{ar}}$)	Concentração média (*) anual ($\mu\text{g}/\text{m}^3_{\text{ar}}$)	Concentração média que pode ser excedida uma vez por ano ($\mu\text{g}/\text{m}^3_{\text{ar}}$)
Partículas totais em suspensão (A)	80	240/24h	60	150/24h
Fumaça (B)	60	150/24h	40	100/24h
Partículas Inaláveis (B)	50	150/24h	50	150/24h
SO_2 (B)	80	365/24h	40	100/24h
NO_2 (B)	100	320/h	100	190/h
CO	-	$10^4(9\text{ppm})/8\text{h}$	-	4×10^4 (35ppm)/h
O_3	-	160/h	-	160/h

(*): (A) Geométrica
(B) Aritmética

TABELA 1.4 – Teores máximos de SO_2 autorizados para as centrais térmicas, segundo o CONAMA (1990).

CAPACIDADE	LIMITES	CLASSE I	CLASSE II E III
< 70 MW	Partículas Totais (g/10 ⁶ kcal)	120	350
	Densidade		
	Calorimétrica (*) (%)	20	20
	SO_2 (g/10 ⁶ kcal)	2000	5000
> 70 MW	Partículas Totais (g/10 ⁶ kcal)	—	120- Óleo Combustível 800- Carvão Mineral
	Densidade		
	Calorimétrica (*) (%)	—	20
	SO_2 (g/10 ⁶ kcal)	—	2000

(*) Equivalente a escala de Ringelman nº1 – Exceto na operação de remanagem e na partida do equipamento

1.3 – Técnicas de dessulfurização

As primeiras pesquisas sobre a dessulfurização de gases de combustão surgiram na Inglaterra por volta de 1850. O interesse inicial era o aproveitamento do enxofre como matéria prima na produção de ácido sulfúrico. Hoje o objetivo é reduzir a poluição atmosférica. Os tratamentos podem envolver limpeza do combustível a ser usado antes da queima, limpeza durante o próprio processo de combustão com adição de sólidos alcalinos, e limpeza dos gases após a combustão, antes de serem emitidos para a atmosfera. Esta última maneira é mais abrangente

uma vez que se aplica a tratamento do dióxido de enxofre oriundo da queima de combustíveis e também aos mais diversos processos industriais que possam gerar SO_2 .

1.3.1 – Dessulfurização prévia à combustão

Neste caso faz-se o tratamento do próprio combustível. No caso do carvão, enxofre está sob a forma inorgânica (pirita, FeS_2) e orgânica. O carvão contendo pirita é lavado separando-se o enxofre inorgânico do carvão. O enxofre orgânico está ligado quimicamente ao carbono e só pode ser eliminado com tratamento químico (gaseificação ou liquefação do carvão).

No tratamento de combustíveis gasosos, os gases gerados na combustão são lavados com soluções orgânicas (aminas) e o enxofre é extraído na forma de H_2S .

1.3.2 – Dessulfurização depois da combustão

Segundo KYTE (1981) os processos após a combustão podem ser classificados como úmidos e secos, sendo os principais processos de dessulfurização dos gases depois da combustão são divididos em três grandes grupos: processos por via úmida; processos por via seca e processos por via semi-seca. Há variedades de técnicas para limpeza de gases que contenham dióxido de enxofre, visando obter uma eficiência de remoção que atenda a legislação ambiental em vigor. Na tabela 1.5 apresenta-se uma síntese das principais técnicas para tratamento do SO_2 , com os processos e tratamento utilizados, seus equipamentos e sua eficiência na remoção do SO_2 .

TABELA 1.5 – Síntese dos principais processos de dessulfurização.

TIPO DE PROCESSO	TRATAMENTOS EMPREGADOS	EQUIPAMENTOS UTILIZADOS	EFICIÊNCIA DO PROCESSO
Via úmida	Lavagem com solução	Torre com recheio	Acima 98%
	Adsorção em carvão ativado	Reator de leito gotejante	Acima 98%
Via semi-seca	Absorção por “spray” alcalino	Reator tipo “spray”	Até 90%
Via seca	Reação com óxido de calcário	Reator de leito fluidizado	Até 98%
	Reação catalisada por V_2O_5 $4 < x < 5$	Reator catalítico	-

1.3.3 – Absorção de SO_2 em leito fluidizado com injeção de calcário

A absorção de SO_2 em leito fluidizado com injeção de calcário no processo de combustão de carvões fósseis permite o controle in loco das emissões de SO_2 . Portanto, essa técnica tem uma grande vantagem sobre as técnicas convencionais, principalmente na queima de carvões, tirando a necessidade de plantas adicionais para remoção de SO_2 . O processo tem demonstrado bom desempenho, com eficiências superiores a 95%. A desvantagem está relacionada a elevada quantidade de material de descarte. Os fatores que afetam a eficiência do processo de remoção de SO_2 são principalmente o tipo de calcário (características físico-químicas), o tamanho do diâmetro do absorvente e temperatura de operação.

1.3.3.1 – Características do absorvente

Rochas calcárias são formações sedimentares compostas principalmente de giz e cálcio. Elas se formam por reações inorgânicas entre material geológico e água preexistentes ou pela compressão de material orgânicas.

As camadas calcárias têm origem nas acumulações de organismos inferiores principalmente de ambiente marinho e na precipitação do carbonato de cálcio dissolvido nas águas dos rios, lagos, mares e fontes de águas mineralizadas. Poucos calcários são formados exclusivamente de uma só maneira, em sua maioria, são constituídos de combinações complexas de material orgânico e inorgânico. Calcário é o carbonato de cálcio natural que se encontra distribuído abundantemente na crosta terrestre. Apresenta-se em extensas e espessas camadas e em lentes intercaladas nas formações sedimentares e metamórficas nos diversos períodos geológicos. O termo calcário, em geral, é aplicado a qualquer rocha sedimentar em cuja composição predominam minerais carbonatados. Os dois componentes mineralógicos mais importantes do calcário são a calcita (carbonato de cálcio) e a dolomita (carbonato de cálcio e magnésio).

ABREU (1972) classificou o calcário quanto à sua formação, em quatro classes:

1. Calcários autóctones, formados por organismos inferiores, dando estruturas de recifes ou colônias de corais;
2. Calcários clásticos, alóctones, formados por restos de organismos transportados e depositados em camadas;
3. Calcários por precipitação química, de partículas finas;
4. Calcários dolomíticos ou metassomáticos, alterados por dolomitização.

Os principais minerais que compõe as rochas calcárias são:

- Calcita (estrutura de CaCO_3 romboédrica);
- Aragonita (estrutura cristalina de CaCO_3 ortorômbica);
- Dolomita (estrutura cristalina $\text{CaCO}_3.\text{MgCO}_3$ romboédrica);
- Magnesita (estrutura cristalina MgCO_3 romboédrica)

Estes minerais podem ocorrer em diferentes proporções, constituindo os calcários onde há o predomínio da calcita (CaCO_3), ou os dolomitos onde há predomínio da dolomita ($\text{CaCO}_3.\text{MgCO}_3$).

O calcário natural tem uma estrutura interna densa e compacta, condições essas que são estabelecidas pela idade geológica. Calcários de idade geológica mais antiga possuem uma estrutura física interna mais compacta quando comparados aos

calcários de idade geológica mais nova, que possuem uma estrutura muito mais porosa, BORGWARDT (1970).

As reservas medidas oficiais de calcário somam no Brasil, de acordo com o DNPM (Departamento Nacional de Produção Mineral, Anuário Mineral Brasileiro, 1991), 39,7 milhões de toneladas, BRANDÃO e SCHOBENHAUS (1997).

1.4 – Objetivos

O presente trabalho tem por objetivo estabelecer a influência do tamanho do diâmetro da partícula de calcário na conversão, taxa de conversão e o coeficiente global de taxa de reação na absorção de SO_2 por calcário em reator de leito fluidizado de bancada. Para tal, experimentos de batelada foram realizados em um reator de 160 mm de diâmetro interno, utilizando areia como material inerte, fluidizado com ar pré-aquecido a 850°C contendo fração de SO_2 para simular condições típicas de combustão de carvão em leito fluidizado.

2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – Calcinação

A calcinação é uma reação endotérmica e reversível, governada pelo equilíbrio químico e depende da temperatura de dissociação. O calcário que possui uma estrutura compacta e densa com baixa porosidade no seu estado natural, quando submetido à alta temperatura, torna-se um sólido poroso e muito mais reativo, possibilitando que a remoção de SO_2 seja efetiva. Este processo ocorre pela liberação de CO_2 de sua estrutura interna. Para ilustrar o processo, a reação pode ser escrita da seguinte forma:

O volume molar do calcário natural é $36,9 \text{ cm}^3/\text{mol}$, depois da calcinação o volume do CaO é $16,9 \text{ cm}^3/\text{mol}$, portanto, o aumento da porosidade provém da diferença entre o volume molar do absorvente natural e o volume molar do CaO formado. Como a dimensão característica do particulado permanece praticamente a mesma, a porosidade do CaO é maior que do $CaCO_3$. HARTMAN e COUGHLIN (1974); SIMON *et al.* (1987).

A formação e a reatividade do CaO estão relacionadas a natureza do calcário empregado, visto que sua microestrutura difere consideravelmente de acordo com sua origem geológica. Calcários jovens do ponto de vista geológico têm sua estrutura de poros internos mais largos do que calcários de idade geológica avançada.

Esta microestrutura é analisada quanto a área superficial, a porosidade e a distribuição de tamanhos de poros. Parâmetros estes que dependem fortemente das

condições pelo o qual processo de calcinação é submetido no leito fluidizado, a temperatura no reator, diâmetro da partícula e o tipo de calcário.

A decomposição térmica do carbonato de cálcio ocorre em uma região de contorno bem definida, entre o carbonato de cálcio (CaCO_3) e o óxido de cálcio (CaO) formado, a uma taxa constante, em direção ao centro da partícula. A Figura 2.1 ilustra muito bem tal fato.

FIGURA 2.1 – Representação da partícula de calcário durante a decomposição térmica.

A taxa de calcinação é proporcional à diferença entre a pressão de equilíbrio do CO_2 e a pressão parcial de CO_2 na interface da reação. A etapa controladora da reação de calcinação tem sido objeto de muitos estudos e controvérsias, com algumas conclusões antagônicas. Muitos trabalhos mostraram que três possíveis etapas controlam a taxa da reação:

- a) Reação química;
- b) Difusão do CO_2 pela camada do produto (CaO);
- c) Transferência de calor da superfície para o interior da partícula e também através da camada de CaO formado.

Há pesquisadores que atribuem a transferência de calor no interior da partícula. Alguns assume que a reação química seja etapa controladora. E outros afirmam que a difusão do CO_2 seja a etapa controladora. Há os que assumem que existem mecanismos combinados, reação química coexistindo com transferência calor ou difusão do CO_2 .

Para GALLER e JOHNSON (1976), a taxa de decomposição de partícula de calcário de diâmetro 30 μm , com temperaturas entre 900 a 950°C em atmosfera de CO_2 , é controlada pela transferência de calor.

AZAKI *et al* (1974) realizaram experimentos em reator de leito fluidizado para faixas de temperaturas 825, 850 e 875°C, os diâmetros de partículas utilizadas foram 149, 250, 595 e 1000 μm . Os autores concluíram que taxa de reação é controlada por dois mecanismos simultâneos para uma faixa de diâmetros entre 149 a 250 μm : cinética química e difusão de CO_2 através da camada formada de CaO . Para diâmetros compreendidos entre 595 a 1000 μm , a taxa de transferência de calor é a responsável pelo controle da taxa da reação global.

Para HILLS (1968), a taxa de decomposição de calcário com diâmetro 10 mm, foi controlada pela transferência de calor e pela transferência de massa.

INGRAHMAN e MARIER (1959) afirmaram que a etapa controladora foi a difusão do CO_2 pela camada do produto (CaO).

DENNIS e HAYHURST (1987) observaram que a taxa de calcinação para partículas de calcário entre 0,4 e 2,0 mm de diâmetro médio e temperaturas entre 850 – 995°C em leito fluidizado, foi controlada pela reação química numa interface bem definida entre a camada externa de CaO e o núcleo CaCO_3 . Além disso, a temperatura de interface ficou a poucos graus (15°C) abaixo da temperatura do leito, concluindo que a transferência de calor na zona de reação é de importância secundária. A difusão através da camada de CaO e através do particulado e a transferência de massa entre bolhas e emulsão, afeta de forma significativa a taxa de reação.

BORGWURDT (1989) concluiu que com partículas pequenas, com tamanhos entre 1 e 90 μm , o processo acontece sob o controle da reação química. FUERTES *et al.* (1993) observaram que para partículas de carbonato de cálcio com diâmetro médio 1 mm em leito fluidizado operando com temperaturas abaixo de 900°C, condições típicas para combustores de leito fluidizado, o controle ocorre pela reação química

KHINAST *et al.* (1996) estudaram a decomposição carbonato de cálcio usando termogravimetria (*TGA*). O transporte de calor e difusão na camada do produto *CaO* foram de importância secundária. E o controle da taxa global foi a reação química.

Muitos modelos para calcinação são apresentados pela literatura: SILCOX *et al.* (1985); BORGWARDT (1985); DENNIS e HAYHURST (1987), etc. Em geral, assume-se que as partículas de carbonato de cálcio reagem de acordo com o modelo *shrinking-core* ou *unreacted-core*. Através dos modelos propostos busca-se determinar a taxa de conversão CaCO_3 em *CaO* e o tempo que ocorre a calcinação completa de uma única partícula.

2.1.1 – Efeito da temperatura

Os estudos realizados por BORGWARDT (1985) em balança termogravimétrica (*TGA*) com temperaturas entre 516 a 1000°C. Mostrou que a maior conversão de CaCO_3 em *CaO* em função do tempo de calcinação foi obtido para temperatura de 1000°C, e foi independente do tamanho da partícula. Concluiu que a conversão e a taxa de sinterização aumentaram com a temperatura..

Segundo FUERTES *et al.* (1993) um aumento na concentração CO_2 provoca uma diminuição na taxa de calcinação em todas as temperaturas que foram objetos do estudo, este efeito foi mais pronunciado para as temperaturas mais baixas. Os experimentos em batelada foram realizados em reator de leito fluidizado com temperaturas entre 761 a 900°C.

A maioria dos trabalhos apresentados na literatura tem mostrado que aumento na temperatura favorece a formação de *CaO* com área superficial e porosidade maiores. Verifica-se que um grande aumento na temperatura ocasiona um valor máximo para os dois parâmetros, em seguida começa há ocorrer um decrescimento em consequência do processo de sinterização.

CARRELLO e VILELA (1993) afirmaram que a temperatura ótima de calcinação é específica para cada tipo calcário, sendo necessário determiná-la experimentalmente.

NEWTON *et al.* (1989) definiram a sinterização como um processo no qual pequenos cristais se agrupam formando cristais maiores. Havendo uma migração dos átomos de CaO , em várias etapas, formando uma estrutura cristalina mais estável. Podendo ocorrer simultaneamente à calcinação.

Segundo BJERLE e YE (1991) isto ocorreu porque a pressões normais, a pressão parcial do CO_2 dentro do sólido torna-se maior, promovendo o crescimento dos grãos e, portanto, o decréscimo da área específica, e ainda ocasionando um decréscimo na reatividade do absorvente. E a formação de poros maiores promoveu maior conversão do absorvente.

Em combustor de leito fluidizado a taxa de sinterização, é a soma dos três tipos de sinterização: sinterização térmica, sinterização promovida por CO_2 e sinterização promovida por H_2O , cada um deles com uma faixa de temperatura segundo NEWTON *et al.* (1989).

Quanto o processo de calcinação ocorre em combustor de leito fluidizado, operando nas condições reais de combustão com altas temperatura, e na presença de concentrações consideráveis de CO_2 , o vapor de água produz sólidos calcinados com baixa área específica. Isto ocorre, segundo BORGWARDT (1989), devido ao processo de sinterização ativada.

HARTMAN *et al.* (1978), estudaram o efeito da temperatura na calcinação, observaram que o volume de poros durante toda a decomposição era mantida para temperaturas de reação de $850^\circ C$. Isso permitiu que assim pudesse determinar a porosidade do óxido de cálcio. Além disso, o volume dos poros do sólido calcinado a $850^\circ C$ não depende do tamanho da partícula.

Segundo HARTMAN e SVOBODA (1985), uma maior porosidade depende da temperatura e do tempo de residência durante o processo de calcinação. Verificaram que há um decréscimo da porosidade quanto a faixa de temperatura sai do intervalo de 750 a $800^\circ C$. Os autores não observaram uma influência na mudança da porosidade, quando a temperatura foi fixada em $800^\circ C$, e o tempo de calcinação mudou de 60 para 240 minutos.

BORGWARDT (1988) apresenta na Figura 2.2 como a porosidade e área superficial variaram com temperatura para uma partícula de $2\ \mu m$ durante 15

minutos. Podemos ver que a porosidade e área superficial decresceram com o aumento da temperatura.

FIGURA 2.2 – Variação da porosidade e da área superficial com temperatura para uma partícula de calcário de 2 μm . BORGWARDT (1988).

2.1.2 – Efeito do tamanho da partícula

Segundo KHINAST *et al.* (1996) a conversão de CaCO_3 em CaO depende fortemente do tamanho da partícula quando a pressão parcial do CO_2 é pequena. Quando pressão parcial do CO_2 é alta, independente do tamanho da partícula, e a taxa de reação decresce drasticamente.

SILCOX *et al.* (1989) observaram que partículas de CaCO_3 com diâmetros menores produzem óxido de cálcio (CaO) mais reativas, em tempos menores e em baixas temperaturas.

BORGWARDT (1985) afirmou que, para obter uma área específica maior numa dada temperatura, a taxa de calcinação tem que ser maximizada, e tal fato só tornou-se possível quanto a partícula de calcário foi minimizada..

BJERLE e YE (1991) investigaram como a área específica de partículas de pequenos diâmetros variavam com a temperatura: os maiores valores obtidos para

área específica ocorreram quanto a temperatura foi de 1000°C, independente do tempo de calcinação.

ZARKANITICS e SOTIRCHOS (1989) investigaram o efeito do tamanho da partícula na reação de decomposição do CaCO_3 , e observaram que quanto menor o diâmetro da partícula maior é conversão.

SLAUGHTER *et al.* (1988) destacaram que partículas de carbonato de cálcio (CaCO_3) com pequenos diâmetros desenvolviam grande área superficial com temperaturas de calcinação menores em tempos de calcinação mais curtos do que partículas com diâmetros maiores. A Figura 2.3 mostra como efeito do tamanho do diâmetro da partícula de CaCO_3 (partículas de 1, 11 e 50 μm).

FIGURA 2.3 – Área superficial (BET) em função temperatura de calcinação para partícula de 1, 11 e 50 μm , tempo de residência 0.5s. SLAUGHTER *et al.* (1988).

2.1.3 – Tipo de calcário

A formação geológica do calcário tem fortes indícios de ser um parâmetro físico muito importante, pois calcário com formação geológica recente possuem uma estrutura física mais porosa. Dessa forma, são mais reativos porque uma estrutura menos compacta facilita a liberação do CO_2 do interior do sólido. Calcários de idade geológica antiga são mais compactos e densos, e durante a reação de decomposição mostram sérias dificuldades para liberar o CO_2 do seu interior. E por isso apresentam uma estrutura porosa pouco desenvolvida, com volumes de poros e área superficial bem menores.

2.2 – Sulfatação

Segundo DENNIS e HAYHURST (1986) a reação de sulfatação é de primeira ordem em relação ao SO_2 e ordem zero para O_2 , que nas condições de combustão fluidizada está sempre em excesso. Diferentemente da reação calcinação, a sulfatação é exotérmica, que possibilita a remoção do SO_2 por sólidos alcalinos, a altas temperaturas. Em reator de leito fluidizado o tempo de sulfatação é muito maior que o de calcinação. Após a calcinação, SO_2 difunde-se da fase de bolha para a fase de emulsão e depois começa a difundir através dos poros formados na reação de decomposição térmica sendo absorvido na superfície.

Nos estágios iniciais, reação ocorre quase que totalmente nas camadas mais superficiais do sólido. Com aumento do tempo de contato do gás com o sólido, a zona de reação dirige-se para centro da partícula, preenchendo gradualmente os poros. Portanto, a remoção do SO_2 caracteriza-se pelo fechamento dos poros externos do sólido calcinado tornando os poros internos inacessíveis. A consequência disso é formação de uma camada de produto sólido, que ocupa considerável espaço na estrutura interna do sólido reativo, o que provoca uma difusão através de camadas reagidas de sulfato de cálcio. A Figura 2.4 ilustra o processo.

FIGURA 2.4 – Esquematização para o processo de calcinação e sulfatação em leito fluidizado.

HARTMAN *et al.* (1978) analisaram a variação da densidade do absorvente. Os autores observaram que a reação de calcinação era acompanhada por uma redução na densidade da partícula, o inverso do que foi observado para reação de sulfatação.

Uma apreciação do mecanismo da reação pode fornecer uma informação válida e preciosa acerca do que está ocorrendo durante o processo reativo, quais são os materiais reagentes e como eles reagem. O mecanismo de sulfatação CaO ainda está sujeito a especulação.

A reação global de sulfatação pode ser representada por:

Segundo MOSS (1975), duas rotas distintas explicariam a reação global acima.

1ª rota

2ª rota

Na presença de O_2 , o $CaSO_4$ é produto principal da reação, para temperaturas menores que 865°C , e a 1ª rota é predominante. Para altas temperaturas, acima de 865°C , considera-se que $CaSO_4$ pode ser produzido diretamente da combinação de CaO com SO_3 sendo o SO_3 formado pela oxidação do SO_2 . Portanto, a 2ª rota seria que prevaleceria.

Segundo ALLEN e HAYHURST (1989), do ponto de vista termodinâmico, a temperaturas inferiores a 827°C e na falta de O_2 as seguintes reações são possíveis de ocorrer:

Também de acordo com os autores, é possível que $CaSO_4$ e CaS sejam formados diretamente da reação 2.7, sem passar pelo passo final 2.8, que envolve $CaSO_3$.

Ocorrendo a decomposição do $CaSO_3$ a temperaturas superiores a 827°C , a formação do sulfato de cálcio ($CaSO_4$) e sulfeto de cálcio (CaS) envolvidas nas

reações (2.8) e (2.9) são termodinamicamente favoráveis a temperaturas maiores que 1027°C.

DENNIS e HAYHURST (1990) discutiram os mecanismos da reação de sulfatação a partir dos efeitos concentrações de SO_2 , SO_3 , H_2O e O_2 . O SO_2 em relação ao SO_3 se difunde muito mais rapidamente pela camada do produto, e é a concentração de O_2 , e não de SO_3 , que é a responsável pela limitação da reação. Os resultados obtidos pelos autores indicaram uma diminuição na conversão com aumento da concentração de oxigênio. Segundos os mesmos autores, a concentração de oxigênio provoca mudanças na estrutura cristalina do calcário. As concentrações de água encontradas em combustores de leito fluidizado, não afetam de forma significativa a cinética da reação de sulfatação.

LYNGFELT e LECKNER (1993) analisaram através de um diagrama de equilíbrio fase as espécies CaS , CaO e $CaSO_4$, o quanto as condições oxidantes e redutoras têm influência nas reações dessulfurização. No diagrama, Figura 2.5, constatou-se que o CaS é estável em meio fortemente redutor, na região 3, o $CaSO_4$ é estável sob condições oxidantes (excesso de oxigênio), região 1, e em condições intermediárias localiza-se a região 3 intermediária onde se dá estabilidade do CaO .

FIGURA 2.5 – Diagrama de equilíbrio químico do sistema CaS , CaO , $CaSO_4$ em função das pressões parciais do O_2 , CO_2 e SO_2 . Para uma pressão total do sistema de 1 bar. (LYNGFELT e LECKNER (1993).

Região 1:

Região 2:

Região 3:

Discussões travadas na literatura informam que a composição química do calcário tem pouca influência no processo de dessulfurização em leito fluidizado. Calcários com teores de cálcio mais elevados possuem uma maior capacidade para absorção do SO_2 . Mas, como toda a informação pertinente ao processo de remoção de SO_2 , trás consigo alguma controvérsia.

Segundo HARTMAN *et al.* (1978), teor de sílica alto na partícula de calcário torna-se indesejável por diminuir consideravelmente a temperatura de fusão.

ZARKANITIS e SOTIRCHOS (1989) estudaram um grande número de calcários e concluíram que não houve nenhuma relação significativa entre a composição química do calcário e sua capacidade para remoção do SO_2 .

CARELLO e VILELA (1993) estudaram cinco calcários brasileiros oriundos da região sul. Os calcários foram 3 dolomíticos, 1 magnesiano e 1 calcítico, de acordo com a classificação que anteriormente foi apresentada. Durante a sulfatação, verificou-se muita pouca influência da composição química na capacidade dos cinco tipos de calcários na de remoção do dióxido de enxofre. O teor de MgO presentes nas amostras não mostrou ter uma contribuição significativa para melhorar o desempenho do processo de dessulfurização.

A reatividade do óxido de cálcio, e a eficiência de remoção de SO_2 dependem das características físicas do calcário. Os calcários jovens do ponto de vista geológico são mais reativos do que calcários geologicamente envelhecidos, pois os mais jovens apresentam uma estrutura mais porosa.

DAM-JOHANSEN e OSTERGAARD (1991) analisaram vinte três tipos de calcários que foram agrupados de acordo com a idade geológica: calcários geologicamente jovem, calcários de idade intermediária e calcários geologicamente velhos. Os resultados indicaram que calcários altamente porosos, os mais jovens geologicamente, foram os mais reativos.

Estrutura de calcário natural mais porosa produz óxido de cálcio com volume de poros maiores, aumentando a conversão, CARELLO e VILELLA (1993).

A perda na área superficial acarreta uma diminuição na reatividade do óxido de cálcio. Por outro lado, leva a formação de poros maiores que promove uma maior conversão do partícula, DOGU (1981).

FUERTES *et al.* (1991) afirmaram que a grande diferença entre as áreas específicas para partículas pequenas ($<10\ \mu\text{m}$) e grandes (1mm) seja devido a grande diferença no tempo de calcinação e a presença do CO_2 . A presença do CO_2 provoca uma perda na área específica.

Nos estudos desenvolvidos por NEWTON *et al.* (1989), os autores estabeleceram uma porosidade teórica de 0,54 que poderia ser calculadas para os diversos tipos de calcário, assumindo que inicialmente as partículas eram não porosas e que o tamanho original de partícula se mantinha.

Segundo DOGU (1981) quando o calcário é calcinado a temperaturas entre 750 e 850°C e sulfatado a 850°C, o tamanho médio dos poros aumenta com a sulfatação, e quando o calcário é calcinado a 950°C, o tamanho médio dos poros diminui durante a sulfatação. Quanto maior a temperatura de sulfatação, maior é a magnitude das reduções da área específica e porosidade.

PU e LIN (1993), ao analisarem processo de sulfatação, notaram que a porosidade, área específica e tamanho médio dos poros sofreram uma redução. No local em que ocorrem a reação de sulfatação o volume molar do carbonato de cálcio é maior do que o do cálcio. Como consequência, um volume maior do produto

gerado da reação faz com que a porosidade, área específica e tamanho médio de poros sofram uma diminuição.

Para BJERLE e YE (1991) quando os sólidos têm poros maiores que 50 Å, a distribuição do volume e a superfície dos poros exercem grande influência na conversão da reação de sulfatação, independente do tipo de calcário. Observaram também que a distribuição do tamanho médio de poros mudou durante a reação de sulfatação. Para poros menores do que 100 Å, após 30 segundos de sulfatação, ao analisarem as amostras de calcário, verificaram que os de menores áreas específicas perderam todos os poros menores do que 100 Å, sendo isso atribuído à rápida reação superficial inicial. Os poros maiores do que 100 Å não sofreram alteração. A sulfatação e a sinterização bloqueiam os poros menores e ao mesmo tempo poros maiores são formados.

Devido a alta taxa inicial de sulfatação na superfície externa da partícula, o fechamento completo dos poros menores pode ocorrer nesta superfície, enquanto poros abertos ainda existem no seu interior. Isto provoca uma péssima utilização da partícula de calcário. Quando se tem poros maiores, perde-se área específica, diminuindo a conversão. Para uma distribuição aleatória do tamanho médios dos poros, área específica maior será encontrada em sua maior parte nos pequenos poros, o que diminui a reatividade do sólido. Assim, é muito difícil estabelecer uma estrutura ótima de poros dos sólidos que sofrem calcinação, sem fazer as devidas considerações sobre as condições operacionais em que ocorrem a reação de sulfatação.

A forma que o poro do calcário calcinado se apresenta, no processo de sulfatação, influenciam nas características do caminho difusional. DAHLIN *et al.* (1993) observou que poros que tinham formas cilíndricas perderam sua área específica e seu volume mais rapidamente do que sólidos com poros que tinham a forma tipo rachaduras ou fissuras. A explicação dada pelos autores foi que provavelmente este último permite uma expansão maior do poro.

→ HAYASHI *et al.* (1996) estudaram dois tipos de calcário brasileiros, calcítico e dolomítico, quanto as suas características físicas em leito fixo, para uma temperatura calcinação de 850°C. Na Tabela 2.1 são listadas as características de dois tipos de

calcário. O calcário dolomítico se mostrou favorável a remoção do SO_2 , confirmando a importância do tipo de calcário na dessulfurização.

TABELA 2.1 – Características físicas e químicas do calcário calcítico e dolomítico, HAYASHI *et al* (1996).

Características	Calcítico	Dolomítico
Área Específica BET	0,150	0,611
m^2/g		
Tamanho Médio de Poros μm	0,1027	0,6112
Porosidade	14,37	21,62
Teor de $CaCO_3$	97,45	44,20
(%0		
Teor de $MgCO_3$	3,38	27,94
(%0		

2.2.1 – Efeito da temperatura

Os processos limitados pela difusão e transferência de massa tendem a ocorrer em regiões de temperatura relativamente elevada, ao passo que processos controlados quimicamente se dão a temperaturas mais baixas. As velocidades de difusão e transferência de massa não são tão dependentes da temperatura. Por outro lado, as velocidades da reação química são fortemente influenciadas pela variações da temperatura, de acordo com a equação de Arrhenius.

Segundo LEVENSPIEL (1999), a influência da temperatura nas reações é determinada pela energia de ativação e pelo nível de temperatura da reação. Reações com valores altos de energia de ativação são muito dependentes da temperatura; reações com baixos valores de energia de ativação são relativamente independentes da temperatura. A energia de ativação encontrada por FUERTES (1993), BORGWART e BRUCE (1986) e STOUFFER e YOON (1989) são respectivamente,

148 KJ/mol, 157 KJ/mol e 153 KJ/mol. Os valores apresentados indicam que a reação de sulfatação tem forte dependência da temperatura.

MOSS (1980) estudou a absorção em leitos fluidizados com partículas de cal, com tamanhos que variaram de 100 a 200 μm , fluidizado com gases da queima de óleo combustível com 4% de enxofre. A eficiência de absorção de SO_2 foi analisada através das variações da temperatura, onde foi observado a existência de uma temperatura ótima de absorção. Na Figura 2.6 foram tabulados valores da absorção de enxofre versus temperatura. O gráfico resultante foi uma parábola, em que o ponto máximo foi a temperatura ótima de absorção, localizada na região de 865°C. Há uma clara evidência de que absorção do enxofre crescia até o ponto onde a temperatura foi apontada como ótima e que se obteve a maior conversão. Após este ponto de temperatura ótima, a absorção decresceu mesmo com aumento da temperatura.

FIGURA 2.6 – Absorção de enxofre em função da temperatura. MOSS (1980).

ZANG *et al.* (1992) estudaram a emissão de SO_2 em seis combustores de leito fluidizado. Os resultados experimentais indicaram que a remoção do SO_2 com adição de calcário a temperatura tem um efeito significativo.

2.2.2 – Efeito da difusão na reação de sulfatação

As resistências que limitam a taxa de reação são devidas ao transporte de massa externa à partícula, difusão de massa no interior dos poros (micro e macroporos), difusão de massa através das camadas reagidas no interior dos poros, e cinética química.

Para STOUFFER e YOON (1989) a reação do CaO com SO_2 envolve os processos de: difusão de SO_2/O_2 da fase gasosa para a superfície da partícula; difusão do SO_2/O_2 através dos poros para a superfície dos grãos; difusão dos reagentes através do produto $CaSO_4$ na superfície da partícula; reação química; absorção dos reagentes gasosos na superfície dos grãos. Os autores concluíram que a taxa de remoção de SO_2 com injeção de calcário é limitada tanto pela difusão do SO_2 nos poros quanto pelo preenchimento superficiais dos poros. O fechamento dos poros, impedem a reação de prosseguir até os poros mais internos, resultando em uma subutilização do absorvente.

DAM-JOHANSEN e OSTERGAARD (1991 b) estudaram o produto formado pela reação de sulfatação. A distribuição dos tipos de poro (determinados antes e depois da calcinação e da sulfatação) foi analisada em análise de raio – X. Verificaram que a calcinação formou microporos e desenvolveu uma estrutura de poros bimodal. Também, que o volume de microporos permitia um grau de sulfatação de 50 % antes do fechamento total do poros. Isto indica, segundo os autores, que a reação intrapartícula ocorreu devido a dois mecanismos: uma reação rápida nos grãos até os poros serem preenchidos com produto, seguido então de uma reação lenta, determinada possivelmente pela difusão através da camada do produto na superfície externa do grão.

BORGWARDT, BRUCE e BLAKE (1987) afirmaram que a taxa de reação das partículas de CaO com SO_2 é influenciada por dois processos: difusão do gás: através dos espaços intergranulares (ou difusão no poro) e reação na superfície do grão. Concluíram que a reação era controlada pela difusão através da camada do produto $CaSO_4$.

Na sulfatação há uma diminuição da taxa de reação devido ao fechamento dos poros, indicando com isso uma dependência entre o mecanismo controlador e a

estrutura do poro, que por sua vez, estão relacionados às propriedades químicas do CaCO_3 , DOGU (1981).

Para KRISHNAN e SOTIRCHOS (1994) a sulfatação é caracterizada pelo fechamento dos poros e formação de camadas de CaSO_4 na superfície e no interior do CaO .

DENNIS E HAYHURST (1984) concluíram que a taxa inicial da reação de sulfatação é controlada pelo transporte dentro dos poros da partícula e não pelo transporte externo de transferência de massa ou cinética química. Concluíram que nos casos de baixas pressões a difusão nos poros foi governada pela difusão de *Knudsen*. No caso de altas pressões, a difusão molecular torna-se predominante. Afirmaram também, que embora o CaCO_3 não possa calcinar quando a pressão parcial do CO_2 excede um valor crítico de 2 bar, ainda encontraram valores para taxa inicial de reação acima desta pressão, desse modo, a sulfatação pode prosseguir com SO_2 reagindo diretamente com CaCO_3 .

Segundo FUERTES *et al* (1993) os valores encontrados para difusividade, em torno de $10^{-9} \text{m}^2/\text{s}$, eram muito baixos para assumirem um modelo de difusão de *Knudsen*. E a energia de ativação obtida foi 148 kJ/mol valor muito alto para explicar satisfatoriamente, segundo os autores, a difusão molecular, que tem energia de ativação ao redor 12kJ/mol e difusão de *Knudsen* (energia de ativação ao redor 4kJ/mol). Os autores concluíram que o mecanismo controlador da reação encontrado foi de difusão iônica na fase sólida.

KHAN e GIBBS (1991) sugeriram o modelo de formação de camadas para explicar o mecanismo de penetração do SO_2 no interior das partículas de CaO em leitos fluidizados.

DANIEL *et al.* (1988) ao analisarem as partículas usando microscopia eletrônica, antes e depois da calcinação e após a sulfatação, sugeriram que a subutilização das partículas de calcário ocorreu devido crescimento da resistência difusional de SO_2 através dos poros e como consequência, a utilização incompleta da área superficial. O tamanho e a estrutura de poro são fundamentais nos efeitos difusivos, sendo determinadas pelas condições de calcinação e a sulfatação. Para os autores, poros maiores proporcionam menores áreas superficiais, porém, produzem resistências difusionais menores. Em contrapartida, poros menores conduzem a

formação de área maiores, aumentando a resistência a difusão. Assim sendo, a resistências dominantes foram a difusão de SO_2 através dos poros preenchidos com o produto $CaSO_4$ e a reação química na superfície da partícula.

2.2.3 – Efeito da tamanho da partícula de calcário

Quando a difusão intrapartícula é etapa controladora do processo, o tamanho das partículas influenciam na taxa de conversão. Havendo limitações difusionais, a conversão aumenta à medida que se diminui o diâmetro das partículas. Na Figura 2.7 pode detectar-se qual o diâmetro de partículas a partir do qual as limitações difusionais internas são sensivelmente reduzidas. Observa-se pela Figura 2.7 que a medida que diâmetro diminui os efeitos cinéticos químicos tornam-se o passo controlador da reação. Consequentemente a conversão tende a aumentar, pois verificar-se-á que os efeitos difusivos diminuem em decorrência de aumento da relação área externa área interna.

FIGURA 2.7 – Representação da conversão para uma reação química, em função do inverso do diâmetro das partículas. FIGUEREDO e RIBEIRO (1989).

Tamanhos de partícula de calcário menores dão uma área específica maior. Assim a utilização de partículas pequenas é mais efetiva do que partículas maiores. Porém, em leitos fluidizados quanto menor o tamanho do calcário mais intenso será o processo de elutriação.

Para STOUFFER e YOON (1989) o uso de partículas pequenas, de diâmetro $1\mu\text{m}$, elimina a resistência à difusão nos poros. Por causa do forte controle difusional nos poros e o efeito do bloqueio da entrada dos poros, tamanho da partícula e distribuição de poro do calcário calcinado são propriedades mais importantes na determinação do desempenho de uma caldeira de leito fluidizado na captura de SO_2 . Na temperatura de 1175 K , a taxa de reação inicial foi inversamente proporcional ao tamanho de partícula para calcários que tinham diâmetros médios entre $8 - 112\mu\text{m}$. A Figura 2.8 mostra esse o efeito.

FIGURA 2.8 – Efeito do tamanho da partícula na taxa de sulfatação STOUFFER e YOON (1989).

Para KATO *et al.* (1994) o uso de partículas de calcário de pequeno diâmetro reduzem o efeito da resistência difusional através da estrutura porosa do calcário calcinado. Entretanto, partículas pequenas são fluidizadas com grande tendência à aglomeração e podem ser facilmente elutriadas devido à sua baixa velocidade terminal.

Na sulfatação de partículas de óxido de cálcio entre 50 – 500 μm , assume-se que a resistência difusional no interior dos poros é um dos parâmetros mais importantes na etapa controladora da reação SORTIRCHOS e ZARKANITIS (1992).

RUBIERA *et al.* (1991) propuseram um modelo para descrever o comportamento cinético da reação do CaO com SO_2 em leito fluidizado. Foram considerados a transferência de massa do gás SO_2 , sua difusão através dos poros da partícula e sua reação química. Os autores verificaram que, para partículas maiores que 0,5 mm, a transferência de massa tornou-se importante.

HARTMAN e SVOBODA (1985) afirmaram que quanto maior a porosidade do calcário calcinado, maior é o espaço para acomodar o sulfato de cálcio, maior será o tempo de contato da partícula com o SO_2 . Quanto maior a porosidade, menor se torna o efeito do tamanho das partículas na taxa de conversão de sulfatação. Resultado que tem um grande interesse industrial, pois possibilita a utilização partículas maiores.

DENNIS e HAYHURST (1986) realizaram experimentos de dessulfurização em leito aquecido eletricamente para três temperaturas 825°C, 875°C e 975°C, os diâmetros de partículas de calcário foram 780 (+710;-850) e 1550 (+1400;-1700) microns. Na Tabela 2.2 estão valores encontrados pelos autores para os dois diâmetros e as três temperaturas no processo de sulfatação do calcário Penrith.

TABELA 2.2 – Resultados para sulfatação do calcário Penrith. Adaptado de DENNIS e HAYHURST (1986).

T (°C)	d _p (μm)	K _{so} (cm/s)	k _g (cm/s)	k _{so} (cm/s)	$\bar{X}_{\infty}^*$
825	780	13,3	52,7	17,9	0,34
	1550	11,3	30,0	18,1	0,22
875	780	14,3	55,7	19,2	0,28
	1550	12,0	31,6	19,4	0,17
975	780	16,1	63,1	21,6	0,20
	1550	13,0	35,8	20,4	0,11

* Último valor de $\bar{X}$ para $t=t_s$, adimensional.

Observando a Tabela 2.2, na temperatura de 875°C houve uma clara diferença na conversão para os dois diâmetros, o correndo uma diferença percentual de 39,3% com a qual concluímos que o tamanho da partícula tem um efeito significativo na conversão da reação de sulfatação.

KRISHNAN e SOTIRCHOS (1993) estudaram três tipos de calcário em TGA simulando condições de leito fluidizado pressurizado. Os tamanhos de partículas estiveram entre 53 – 350 μm, para duas temperaturas 750°C e 850°C. Foi observado uma maior conversão para as partículas de menor diâmetro independentemente do calcário estudado, indicando que a reação foi controlada pela transporte de massa intrapartícula.

BORGWARDT (1970) afirmou que a taxa de absorção de SO₂ por calcário calcinado depende fortemente da cinética química, particularmente para tamanhos de partículas pequenas. Por outro lado, para partículas de grandes diâmetros a difusão através dos poros torna a resistência difusional muito significativa. Na Figura 2.11 é mostrado o efeito de tamanho de partícula na taxa de reação para quatro tipos de calcário dolomítico que o autor nomeou pelos números 1337,1351,1342 e 1360. Observa-se que a taxa de reação cresce com a diminuição do diâmetro.

FIGURA 2.9 – Taxa de reação de Sulfatação versus $1/D_p$ para os calcários 1337,1351,1342 e 1360 BORGWARDT (1970).

KHAN e GIBBS (1995) estudaram o efeito do tamanho das partículas de calcário e de parâmetros operacionais na redução de emissões de dióxido de enxofre em combustor de leito fluidizado. As condições operacionais foram as seguintes: temperatura entre 830 - 880°C, velocidade de fluidização de 1 a 2 m/s, o leito foi formado com partículas 665 μm , e o calcário com tamanhos entre 0,8 a 3 mm. Os resultados encontrados indicaram que as partículas menores não tiveram um bom desempenho devido a elutriação.

Para NEWBY e KEAIRNS (1991) o fator mais significativo para alcançar um excelente desempenho no processo de sulfatação é a redução do tamanho das partículas de calcário, com um aumento da temperatura para um valor ótimo. Redução no tamanho da partícula sempre resulta em aumento na taxa de sulfatação e conversão.

A emissão de dióxido de enxofre de seis combustores de leito fluidizado foi examinada por ZANG *et al.* (1992). Observações gerais sobre os efeitos da relação molar Ca/S , e tamanho de calcário foram apresentados. O tamanho do calcário no interior do leito foi o segundo fator mais importante depois da relação Ca/S .

ZHENG *et al.* (1982) analisaram a influência do tamanho da partícula de calcário e a velocidade de fluidização na absorção de SO_2 em combustor de leito fluidizado. Os valores da velocidade foram 0,20 e 0,35 m/s e os tamanhos da partícula de calcário utilizados estiveram entre 140 e 620 microns. Seus resultados indicaram que velocidades relativamente baixas e tamanhos de partículas reduzidas, quando acontecem simultaneamente, possibilitam melhores índices de absorção de enxofre. Uma batelada de 7 g de calcário era introduzida no leito propiciando uma redução na concentração inicial de SO_2 de 39 % para a partícula de diâmetro 620 μm e 66 % para 140 μm .

GARCIA – LABIANO *et al.* (1992) realizaram experimentos de retenção de enxofre em combustor de leito fluidizado com pequenas bateladas de calcário com distribuição larga de diâmetros. Os valores encontrados de conversão para as diversas distribuição foram (0,20 – 0,30 mm) 10 %; (0,50 – 0,63 mm) 20 %; (0,71 – 1,00 mm) 30%; (1,18 – 1,40 mm) 20% e (1,70 – 2,00 mm) 20 %.

Grandes diferenças na retenção de SO_2 foram encontradas quando se comparou uma distribuição do tamanho com outra. Isto foi atribuído a elutriação de calcários finos devido ao aumento na velocidade linear do gás de operação.

SCALA *et al.* (1997) investigaram a relevância do fenômeno de pulverização durante a calcinação e sulfatação de partículas de calcário em um leito fluidizado atmosférico borbulhante. Observaram o mecanismo de interações entre o fenômeno de pulverização e as reações químicas em relação as mudanças na morfologia da partícula e propriedades mecânicas. Também avaliaram o efeito de algumas variáveis da operação (velocidade de fluidização do gás, tamanho da distribuição do calcário e de partículas inertes no leito). De 10 a 20 g de calcário foram adicionados ao leito. O material inerte foi areia, distribuídas entre quatro tamanhos limites nominais: 300 – 425 μm , 425 – 600 μm , 600 - 850 μm e 850 – 1000 μm . Velocidades de mínima fluidização foram 0,12 m/s; 0,17 m/s; 0,27 m/s e 0,40 m/s, respectivamente. As bateladas do solvente foram selecionadas em três tamanhos : 300 – 425 μm , 425 – 600 μm e 600 – 850 μm , com diâmetro médio de 390 μm , 570 μm e 760 μm , respectivamente.

O grau de conversão da reação de sulfatação foi, para todos os casos, menor do que 30 %. Alcançou 21 % para partículas de 600 – 850 μm , 24 % para partículas de 425 - 600 μm e 26 % para partículas de 300 – 425 μm . O grau máximo de sulfatação do solvente decresceu quando o tamanho da partícula aumentou.

ZARKANITIS e SOTIRCHOS (1989) investigaram o efeito do tamanho de partículas de calcário calcinadas a diferentes temperaturas na reação do CaO com SO_2 . Observaram que quanto menor o tamanho das partículas, maior a conversão independente da temperatura de sulfatação para um determinado tempo de contato com dióxido de enxofre. Para amostras de calcário calcinadas a 850°C e sulfatadas a diferentes temperaturas, os autores mostram que partículas maiores apresentam uma menor conversão e portanto parte o absorvente não reagia com SO_2 quando a temperatura de sulfatação aumentava. Este resultado concorda com mecanismo de fechamento dos poros, uma vez que a altas temperaturas de sulfatação aumentam as taxas de reação local no interior da partícula, devido a cinética química e um aumento na difusividade. Para partículas pequenas, o efeito da temperatura foi qualitativamente diferente. Aumentando a temperatura de sulfatação, ocorre um acréscimo na conversão. Os autores afirmaram que este comportamento exclui o completo preenchimento dos poros na superfície externa da partícula, e que as maiores conversões ocorreram devido a significativa contribuição dos poros maiores do sólido.

FUERTES *et al.* (1993) estudaram a remoção de SO_2 em um combustor de leito fluidizado pressurizado para seis tamanhos de partículas entre 26 e 780 μm , e sete temperaturas de 750 a 900°C. A Figura 2.12 apresenta o efeito da temperatura sob a conversão com tempo para dois diâmetros: 20 – 32 μm (26 μm a) e 710 – 850 μm (780 μm b).

FIGURA 2.10 – Efeito da temperatura na reação de sulfatação para dois tamanhos de partículas 20 –32 μm (a) e 710 –850 μm (b) FUERTES *et al* (1993).

A conversão cresceu com a temperatura para período fixo de tempo. Este efeito foi mais importante para pequenas partículas. Para partículas grandes o efeito da temperatura foi muito pouco sentido, ver Figura 2.12. Os resultados sugerem que reação de sulfatação é fortemente limitada pela resistência difusional para partículas grandes. E para partículas pequenas o efeito cinético químico foi predominante.

3 – SISTEMA EXPERIMENTAL

3.1 – Descrição geral do sistema experimental

O sistema experimental, Figura 3.1, é constituído por uma Reator de Leito Fluidizado Borbulhante de 160 mm de diâmetro interno alimentado por uma corrente de ar produzido por um Ventilador Centrífugo(1) e aquecido a temperatura de até 950°C por um Aquecedor Elétrico (3) de construção própria. O reator recebe uma vazão constante de dióxido de enxofre (SO_2) introduzida por Misturador (4) no ar aquecido de maneira a resultar em uma concentração uniforme de 1000 ppm. Para determinar a eficiência de um determinado calcário na absorção do SO_2 , um Injetor de Calcário (5) introduz subitamente uma carga de 50 g deste material e a variação resultante na concentração de SO_2 foi monitorada na saída por um Sistema de Análise de Gases(6).

A vazão de ar medida através de uma placa de Orifício (7) dimensionada segundo a norma ASME e equipada com Transdutores de Pressão que enviam o sinal para um Sistema de Aquisição de Dados (8). O sistema de aquisição recebe também informações dos analisadores de gases e dos sensores de temperatura, que são termopares tipo K. O sistema de aquisição foi programado para fazer o tratamento dos dados recebidos, inclusive o cálculo da vazão de ar, executado segundo a norma ASME, com todas as correções. A vazão de ar utilizada foi suficiente para manter no leito aquecido uma velocidade superficial quatro vezes superior à de mínima fluidização.

A vazão do dióxido de enxofre provém de um cilindro de SO_2 puro, mantido em banho de água para evitar a queda de pressão por evaporação. Esta vazão foi medida e controlada por Fluxômetro (9) que utiliza o princípio térmico.

Gases efluentes do reator passaram por um Ciclone (10) que captura o material sólido e envia-o para uma Deposito (11) situado logo abaixo de onde será posteriormente retirado para análises químicas e granulométrica.

FIGURA 3.1 – Sistema experimental.

3.2 – Fornecimento de ar

O sistema de fornecimento de ar utilizado para fluidizar o leito, Figura 3.2, é composto de ventilador e vários dispositivos periféricos. Para geração das descargas de ar, utilizou-se de compressor centrífugo com vazão de $5,94 \text{ m}^3/\text{min}$ e pressão de 1500 mmca a 3500 rpm. O restante do sistema é composto pelo sistema de controle da vazão de ar. Este sistema inclui uma válvula globo para controle da vazão de ar e uma tubulação de PVC com diâmetro 38,7 mm onde está montado o alojamento das placas de orifício, que são intercambiáveis para possibilitar a medida de vazões que podem ser diferentes entre si. O comprimento linear do duto de ar a montante da placa é de 2500 mm o que equivale a 64 diâmetros e é portanto várias vezes maior que o mínimo recomendado pela norma. A jusante da placa, o duto de ar tem 1300 mm antes do primeiro acidente.

As placas de orifício são de canto vivo, construídas em aço inoxidável, segundo padrão ASME, com espessura de 2,5 mm e diâmetro do orifício de 9,76 mm e 11,76 mm. Os pontos de tomada de pressão são do tipo “*Coner Taps*” e as pressões são lidas por transdutores de pressão e manômetros de tubo em U montados em paralelo. O transdutor da pressão à montante da placa é da marca *Danfoss*, com faixa de leitura de 0 a 100 kPa e o transdutor do diferencial através da placa é da marca *Smar*, com faixa de 0 a 500 mmca e sinal de saída de 4 – 20 mA. A Figura 3.2 nos permite visualizar esquematicamente todos os acessórios acima mencionados.

FIGURA 3.2 – Esquema do fornecimento de ar para o reator de leito fluidizado.

3.3 – Aquecimento do ar

A temperatura estabelecida para os processos neste trabalho foi de 850°C, que é uma temperatura em que a remoção do dióxido de enxofre é eficiente COSTA (2000) e baixa o suficiente para que não haja produção significativa de NO_x nos processos onde ocorre combustão. Para que esta temperatura fosse alcançada fez-se necessário a construção de um aquecedor elétrico pois dadas características requeridas para equipamento, isto é capacidade de atingir temperaturas de até 950°C e potência kW, não é possível encontra-la disponível no mercado.

O aquecedor elétrico, Figura 3.3, possui dois cascos concêntricos de aço inoxidável 304 de 1,5 m de comprimento. O casco interno abriga um feixe de 37 tubos de alumina no interior dos quais estão localizadas as resistências elétricas, com exceção do tubo central, reservado para os termopares utilizados para segurança do equipamento. O ar é pré aquecido no espaço entre os dois cascos, antes de entrar em contato direto com as resistências.

O conjunto de resistências compreende 18 resistências elétricas de fio *Kanthal* DS, diâmetro 2,5 mm, com espiras de diâmetros interno e externo respectivamente de 6 m e 11 , cada fase tem 51,6 m de comprimento perfazendo um total 155 m de comprimento de fio. Cada uma das três fases produzia um terço da potência.

O tubo central tem as extremidades fechadas e abriga os quatro termopares de segurança. Os termopares MT10, MT11 Prot, MT12 e Mtcarg foram colocados dentro do aquecedor para verificar-se em que ponto, ao longo de seu comprimento, a temperatura seria máxima. Diferentemente do que ocorre com aquecimento de baixa temperatura, aqui o ponto onde a resistência está mais aquecida não se localiza na saída do tubo mas sim em um ponto a cerca de $\frac{3}{4}$ de seu comprimento, tomando por base a extremidade de entrada. Este ponto encontra explicação nas altas temperaturas atingidas pelas espiras, que pode ultrapassar os 1000°C e nos baixos números de *Reynolds* verificados sobre as mesmas, o que faz com que a transferência de calor por radiação adquira um peso considerável no processo de aquecimento. O ponto de maior temperatura no aquecedor foi determinado experimentalmente, embora soluções analíticas possam ser encontradas para problema semelhante SIEGEL e HOWELL (1994). O termopar Prot, adotado para proteção do equipamento, foi fixado nesta região.

Na saída do aquecedor está localizado um termopar de construção especial onde é feita a leitura da temperatura média do ar que sai do feixe de resistências. O objetivo deste termopar é fornecer uma média das temperaturas presentes na saída do aquecedor, pois esta é a temperatura com que o ar aquecido chega ao leito. Para isto construiu-se um termopar onde o contato entre os fios de cromel e alumel dá-se não em ponto mas ao longo de uma linha por onde o calor pode ser conduzido, produzindo uma temperatura intermediária entre a máxima e a mínima. Para facilitar esta condução utilizou-se fios mais grossos, inseridos dentro de uma bainha de latão que foi então prensada sobre os mesmos.

Todo aquecedor foi revestido externamente por uma manta de isolante térmico, comercialmente conhecida como Fiber-Frax.

FIGURA 3.3 – Representação esquemática do aquecedor elétrico de ar.

Para evitar a presença de gradientes térmicos no leito que podem perturbar o processo e que ocorrem mesmo com uso de isolamentos de boa qualidade, fez-se um aquecimento elétrico na parede externa do mesmo, de maneira a impossibilitar a fuga de calor. A exemplo de todo o sistema experimental aqui descrito, o aquecedor e as resistências utilizadas na câmara plena e no reator foram projetados e confeccionados nas dependências do laboratório do Núcleo de Engenharia Térmica e Fluidos (NET&F).

3.4 – Reator de leito fluidizado

A coluna do leito do reator, Figura 3.4, foi construída a partir de um tubo de aço inoxidável 304 de 5 mm espessura, 160 mm de diâmetro interno e 450 mm de altura, sem utilização de revestimento refratário no seu interior. Após mais 300 h de uso com temperaturas que chegaram até 950°C, o reator manteve-se intacto, sem qualquer evidência de fusão, amolecimento, deformação ou desgaste do material. Este tipo de construção, quando comparado com técnica mais comum que utiliza materiais refratários, reduz sensivelmente os custos, facilita a manutenção e a instrumentação, diminui a ocorrência de acidentes e quebras e, igualmente importantes, diminui bastante o tempo de aquecimento do equipamento.

O corpo do reator recebeu um isolamento térmico de duas camadas. A camada mais interna, feita de isolante Silício-Aluminoso (70% Si e 30% Al), destinava-se apenas a servir como parede suporte isolante elétrico das resistências de aquecimento montada na parede do leito. A Segunda camada foi executada sobre a interna com duas mantas de Fiber-Frax com 25 mm de espessura cada.

A troca do material particulado do leito pode ser feita rapidamente e sem interromper a operação do sistema utilizando-se para isto de um conjunto de três tubos de descarga montados faceando o distribuidor de ar. A manutenção de uma coluna imóvel de areia dentro destes tubos protege as válvulas de esfera utilizadas para comandar a descarga. Este dispositivo aumenta em muito a flexibilidade do sistema e as suas possibilidades de utilização. Um dos três tubos servirá futuramente para a descarga de cinzas, quando o reator operar com combustão em processo contínuo.

FIGURA 3.4 – Reator de leito fluidizado borbulhante.

A placa de injetores, localizadas entre a câmara plena e a coluna do leito possui treze injetores concebidos para distribuir de forma uniforme os gases no leito, ao mesmo tempo em que permitem uma fluidização vigorosa e evitam o desgaste das paredes e dos próprios injetores. A geometria dos injetores também procurou prevenir o retorno de material particulado para a câmara plena ao desligar-se o leito e o acúmulo de materiais na cabeça dos injetores. O projeto da placa de injetores do reator, Figura 3.5, obedece ao procedimento desenvolvido por LOMBARDI,

PAGLIUSO e GOLDSTEIN (1997). Como o ar chega ao reator já aquecido, não há necessidade de elevar-se os injetores acima da placa para proteção térmica da mesma, como seria o caso em um combustor. Por esta razão, os injetores são montados rente à placa o que permite que o reator seja mais baixo, ou visto de outra forma, que o *freeboard* seja mais alto. A perda de carga dos injetores é concentrada no orifício radial o que uniformiza a vazão por orifício e não por injetor. O número de orifícios por injetor varia segundo sua localização de maneira a produzir uma distribuição de ar o mais uniforme possível e ao mesmo tempo proteger a integridade da parede do reator. Foram utilizados 13 injetores com 5 ou 6 furos conforme sua localização no reator perfazendo um total de 72 furos com 2 mm de diâmetro, a 5 mm da base da placa. Os injetores foram construídos em aço inox e usinados em forma de cone no topo para evitar o acúmulo de material neste ponto

FIGURA 3.5 – Esboço do injetor e o detalhe da distribuição dos injetores na placa.

O sistema de injeção de calcário fica localizado na parte superior do leito e é ligado a este através de um tubo de 15 mm de diâmetro interno que desce axialmente até cerca de 5 cm da superfície do leito. O injetor possui um pequeno silo de fundo cônico para armazenagem de calcário feito de aço inoxidável para facilitar o escoamento do material.

O sistema opera com o auxílio de duas válvulas esfera, uma válvula solenóide e uma válvula reguladora de pressão, Figura 3.6. A primeira válvula de esfera, posicionada na entrada do silo, permite a introdução da batelada de calcário a ser injetada. Ao ser fechada esta válvula a válvula solenóide é automaticamente acionada, pressurizando o silo com auxílio da válvula reguladora de pressão. Atingida a pressão determinada, a alimentação de ar é interrompida pela solenóide. A segunda válvula de esfera, localizada no pé do silo é então acionada e o calcário escoar para dentro do leito impulsionado pela pressão do ar. A pressão utilizada foi determinada de maneira a introduzir rapidamente o calcário no leito, em uma “entrada degrau” conforme o requerido pelas hipóteses do equacionamento, mas, ao mesmo tempo utilizar a menor quantidade de ar possível, de maneira a não resfriar e perturbar o leito. O valor da pressão que mostrou-se mais adequada foi de 2 atm. A massa de calcário injetada foi sempre de 50g.

FIGURA 3.6 – Esboço do sistema de injeção de calcário do reator.

Para garantir que o calcário injetado seja bem distribuído sobre todo o leito e não concentre-se em uma única região durante a injeção, a haste injetora ligada ao pé do silo possui um cone sólido posicionado em sua saída conforme visto na Figura 3.7. Assim, ao passar pelo cone, o calcário é espalhado em uma larga faixa na superfície do leito e a reação ocorre igualmente em todo o seu volume.

FIGURA 3.7 – Detalhe da construção injetor de calcário.

3.5 – Sistema de tomadas de temperatura

Um dos fatores relevantes no processo de remoção do dióxido de enxofre por calcário e leito fluidizado é a temperatura em que ocorre a reação. Por isso, o cuidado tomado na sua determinação foi expressivo. As medidas de temperatura foram feitas por pares termoeletrônicos do tipo K (cromel/alumel). Foram utilizadas no experimento dezesseis termopares cromel-alumel feitos com fios de 1,0 mm de diâmetro eletricamente isolados com “missangas” e barras de alumina de duas vias

de diâmetro externo de 3 mm. As barras foram encamisadas em tubos de aço inoxidável de diâmetro interno de 5 mm para proteger os conjuntos de choques mecânicos ou esforços elevados.

A Tabela 3.1 mostra os pontos em que foram instalados os dez termopares do leito, identificados como MT0, MT1, MT2, MT3, MT4, MT5, MT6, MT7, MT8 e MT9, específica a localização de cada termopar, fornecendo a distância em relação à base do leito, e a posição em relação à parede interna do leito. Todos eles podem ser movimentados radialmente para determinação do perfil radial de temperatura. O termopar MT2 foi usado para o controle do leito. Os termopares MT4, MT5 e MT6 foram considerados como termopares de segurança.

Outros seis termopares foram utilizados para o monitoramento, controlar e segurança do aquecedor.

TABELA 3.1 – Informações sobre a posição dos termopares.

TERMOPAR	LOCALIZAÇÃO DENTRO DO REATOR	DISTÂNCIA DA PAREDE INTERNA DO REATOR (mm)	DISTÂNCIA DA BASE DO REATOR (mm)
MT0	Plenum	60	0
MT1	Freeboard	28	305
MT2	Leito	5	80
MT3	Freeboard	45	305
MT4	Leito	40	10
MT5	Leito	80	80
MT6	Leito	5	150
MT7	Freeboard	25	190
MT8	Freeboard	59	305
MT9	Freeboard	55	420

3.6 – Sistema de injeção e mistura de SO_2

A injeção e mistura do SO_2 ao ar aquecido de fluidização foi feita imediatamente após o aquecedor de ar, através de um misturador, Figura 3.8. O misturador recebe os escoamentos de ar e SO_2 , e os faz passar através de câmaras concêntricas, onde a turbulência produz a mistura.

FIGURA 3.8 – Misturador de gases instalado na saída do aquecedor utilizado para misturar a fração de SO_2 ao aquecido que fluidizar o leito.

3.7 – Análise da composição dos gases

Neste trabalho foram utilizados dois tipos de analisadores de gases: Horiba Enda 1400, modelos VIA-510, para o SO_2 , CO e CO_2 , e modelo MPA-510 para O_2 .

apresentados na Figura 3.9. O equipamento utilizado na análise dos gases SO_2 , CO e CO_2 funciona pelo princípio de absorção seletiva de radiação de infravermelho pelos gases. Para o oxigênio o método é o paramagnético, baseado nas propriedades magnéticas apresentadas pelo O_2 .

Os aparelhos para análise dos gases têm precisão de 0,5% do fundo de escalas e possuem de quatro a cinco faixas de trabalho. As faixas utilizadas neste trabalho foram as seguintes:

- para as medições de SO_2 : 0 – 1000 ppm
- para as medições de CO_2 : 0 – 20 %, e
- para as medições de O_2 : 0 – 50 %

A calibração dos instrumentos é executado com nitrogênio puro e gases de padrão primário com concentrações de 70 a 80 % da escala de trabalho. Como as escalas dos instrumentos são lineares, são necessários apenas dois pontos para sua calibração, a saber o zero, obtido com a passagem de nitrogênio puro pelo analisador e outro valor de concentração conhecido, geralmente a 80% do fundo de escala. O processo pode requerer algumas repetições caso o aparelho não esteja equilibrado termicamente.

Os analisadores estão ligados ao sistema de aquisição de dados que processa continuamente as leituras efetuadas pelos equipamentos. Uma linha comum de amostragem dos gases do reator foi confeccionada em teflon, com 5 mm de diâmetro e cerca de 3m de comprimento. A linha divide-se na entrada dos analisadores. Para manter as leituras tão sincronizadas quando possível cada ramo tem o mesmo comprimento, diâmetro e vazão. Há entretanto alguma diferença no tamanho das células de cada analisador.

FIGURA 3.9 – Analisadores de gases.

3.8 – Materiais

Empregou-se calcário e areia como materiais particulados para a absorção do SO_2 e formação do leito respectivamente. Foram utilizados dois tipos de calcários e areia de quartzo de alto grau de pureza. Tanto os calcários como a areia foram selecionados por peneiras vibratórias em cinco diâmetros médios, a saber 390 μm , 545, 650 e 770 μm . A distribuição granulométrica destes materiais foi mantida bastante estreita, Tabela 3.2.

A velocidade mínima de fluidização foi determinada para cada uma das cinco areias e os testes foram sempre realizados com velocidade superficial quatro vezes superior a este valor.

TABELA 3.2 – Granulometria das partículas utilizadas – areia e calcário.

Diâmetro Médio (μm)	Peneira de Passagem (μm)	Peneira de retenção (μm)	Velocidade Mínima de fluidização U_{mf} (m/s)
390	425	355	0,05212
462	500	425	0,07302
545	590	500	0,10138
650	710	590	0,14368
770	840	710	0,20048

A composição química dos calcários pode vista na Tabela 3.3. Para todos os testes foram preparadas previamente cargas de 50 g de calcário, pesados em balança semi-analítica. Os calcários foram denominados da seguinte maneira:

- CI: Calcário calcítico de Itaú de Minas (MG);
- MI: Calcário magnesiano de Itaú de Minas (MG).

Os calcários de Itaú de Minas (CI e MI) fazem parte da formação geológica do grupo Canastra, originários no período Pré-Cambriano. São calcários metamórficos, formados entre 1,0 e 1,8 bilhão de anos atrás.

TABELA 3.3 – Composição química (%peso/peso) dos calcários calcíticos (CI) Magnesiano (MI).

Calcário	Sr	Mn	Ba	K	P	Fe	Al	Ca	Mg
CI	0.135	0.039	0.00095	0,061	0.01	0.098	0.167	38.5	1.007
MI	0.097	0.039	0.0016	0,062	0.180	0.187	0.106	28.83	4.193

O mesmo foi feito com as areias, pesando-se previamente leitos de 3 kg. Os leitos utilizados não foram reutilizados para evitar-se qualquer possibilidade de contaminação. Foram no total 60 kg de areia cedida pela mineradora Jundú de

Descalvado. Todos os ensaios foram realizados em duplicada para maior segurança dos resultados.

O gás usado na sulfatação foi SO_2 anidro liqüefeito, com pureza de 99,99% fornecido pela White Martins. O dióxido de enxofre foi fornecido em um cilindro equipado com manômetro regulador de pressão e um controlador automático de vazão AALBORG, modelo GFC17 para vazões de até $1,1/min$, que garante um fluxo constante. A linha de SO_2 a montante do controlador de vazão foi construída de tubo de teflon, resistente à ação do dióxido de enxofre, com diâmetro externo de 6 e 4 mm respectivamente. A pressão manométrica do SO_2 a montante da linha foi mantida em 1,4 bar.

3.9 – Sistema de aquisição de dados e cálculos

Os dados relativos às concentrações de gases, pressões, descargas e velocidade de fluidização foram adquiridos através do programa *LabVIEW 4.1 da National Instruments* instalados em um computador *Power Macintosh 5500/250*, 250 MHz, 64MB de RAM e HD de 2GB, com sistema operacional *MacOS 8.5*.

As temperaturas foram adquiridas por um computador PC 486, 100 MHz, 32 MB de RAM e HD de 1GB, sistema operacional *MSDOS* e programa *Workbench* versão 2.1, da *Strawberry Tree*. O tratamento dos dados adquiridos foi feito na planilha Excel da Microsoft.

3.10 – Procedimento experimental

Os testes foram feitos em série, para evitar-se os períodos de aquecimento e transientes do equipamento que forçosamente ocorrem cada vez que ele é ligado. Ao início do primeiro teste coloca-se no reator o leito de areia e em seguida liga-se o soprador de ar. Posteriormente o aquecedor é ligado e a temperatura de operação especificada. Esta temperatura pode sofrer alguns ajustes no primeiro teste da série

para evitar-se que a rampa de aquecimento seja excessiva. Neste trabalho a temperatura de operação no leito foi mantida em 859°C. Ajustada a temperatura o sistema de aquisição de dados é acionada para o monitoramento do processo.

Quanto a temperatura no leito atinge o valor previamente estabelecido, abre-se a válvula do cilindro de SO_2 e aciona-se o fluxômetro para controlar a vazão do dióxido de enxofre de maneira a produzir no reator a concentração pretendida, em torno de 1000 ppm. Ao ser atingida a concentração de operação o reator é mantido sem alterações por um período de cerca de 20 min para assegurar-se de que está operando em regime permanente. Paralelamente o injetor de calcário é carregado com 50 g de material e pressurizado com ar comprimido.

Assegurado o equilíbrio do processo, o calcário é injetado no leito dando início ao processo de sulfatação do calcário, que será considerado concluído quando a concentração dos gases efluentes do reator voltar a 95% do seu valor inicial.

Terminado o teste, o material do ciclone é retirado, identificado e armazenado. Em seguida o leito é descarregado e, a exemplo do material do ciclone, identificado e armazenado. Em seguida novo leito é introduzido e outro teste tem início. Para realizar este trabalho e outros dois a ele associados CAMARGO (2001) e COSTA (2000) foram necessárias no total cerca de 250 h de operação contínua em 3 turnos diários de 8 horas.

4 – METODOLOGIA DE REDUÇÃO DE DADOS

Descreve-se abaixo a metodologia utilizada para a determinação dos parâmetros de interesse neste estudo, quais sejam a conversão, taxa de conversão, taxa de consumo e coeficiente global de taxa de reação na absorção de SO_2 por calcário.

Fazendo um balanço global para espécie SO_2 no reator temos:

$$\begin{array}{ccc} \left[\begin{array}{c} \text{Descarga molar de } SO_2 \\ \text{entrando no leito} \end{array} \right] & - & \left[\begin{array}{c} \text{Descarga molar de } \\ SO_2 \text{ saindo do leito} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{c} \text{Taxa de absorção de } \\ SO_2 \text{ no leito} \end{array} \right] \\ \text{I} & & \text{II} \qquad \qquad \text{III} \end{array}$$

Podemos definir I, II e III como:

$$I = UAC_{SO_2}^e \quad (4.1)$$

$$II = UAC_{SO_2}^s(t) \quad (4.2)$$

$$III = \frac{d}{dt} \left[X(t) M_A \left(\frac{Y_{Ca}}{W_{Ca}} + \frac{Y_{Mg}}{W_{Mg}} \right) \right] \quad (4.3)$$

em que:

U é a velocidade superficial do gás;

A é a área da seção transversal do leito;

$C_{SO_2}^e$ é a concentração de SO_2 entrando no leito;

$C_{SO_2}^s$ é a concentração de SO_2 saindo do leito;

Y_{Ca} é a fração de Ca no calcário;

Y_{Mg} é a fração de Mg no calcário;

W_{Ca} é a massa molecular do cálcio;

W_{Mg} é a massa molecular do Magnésio;

M_A é a massa de calcário injetado no leito;

$X(t)$ é a conversão molar de SO_2 que reage em certo intervalo de tempo com uma fração molar de Ca contido no calcário alimentado no leito.

Reunindo os termos I, II, III:

$$UA[C_{SO_2}^e - C_{SO_2}^s(t)] = \frac{d}{dt} \left[X(t)M_A \left(\frac{Y_{Ca}}{W_{Ca}} + \frac{Y_{Mg}}{W_{Mg}} \right) \right] \quad (4.4)$$

E a taxa de conversão no leito pode ser escrita:

$$\frac{dX}{dt} = \frac{I}{M_A \left(\frac{Y_{Ca}}{W_{Ca}} + \frac{Y_{Mg}}{W_{Mg}} \right)} UAC_{SO_2}^e \left(1 - \frac{C_{SO_2}^s}{C_{SO_2}^e} \right) \quad (4.5)$$

Define-se a conversão, $X(t)$, como a fração molar de SO_2 que reage em certo intervalo de tempo com uma fração molar de Ca contido no calcário alimentado no

leito. Integrando a equação (4.5) desde o instante da injeção de calcário até um tempo t , a conversão resulta:

$$X(t) = \frac{I}{M_A \left(\frac{Y_{Ca}}{W_{Ca}} + \frac{Y_{Mg}}{W_{Mg}} \right)} U A C_{SO_2}^e \int_0^t \left[1 - \frac{C_{SO_2}^s}{C_{SO_2}^e} \right] dt \quad (4.6)$$

Definida a taxa de conversão de calcário pelas Equações (4.5 e 4.6), pode-se também determinar a taxa R_A de consumo de calcário no leito. As reações globais que ocorrem no leito são calcinação e sulfatação, respectivamente expressas por:

Como cada mol de SO_2 consome 1 mol de CaO ou MgO , num dado instante t a taxa de consumo de calcário é dada por:

$$R_A(t) = \frac{d}{dt} \left[X(t) \frac{M_A Y_{CA}}{W_{CA}} \right] \times I \quad (4.9)$$

rearranjando a “Eq. (4.9)”, temos:

$$R_A(t) = U A \left[C_{SO_2}^e - C_{SO_2}^s(t) \right] \quad (4.10)$$

Para a determinação do coeficiente global da taxa de reação de absorção de SO_2 por calcário em leito fluidizado, deve-se desenvolver inicialmente uma

expressão para a taxa de reação de partículas de calcário no leito. As resistências que envolvem o processo para uma partícula de calcário no meio fluidizado são devidas a duas causas: (i) Difusão de SO_2 pela fase do particulado e filme que envolve a partícula; (ii) A cinética das reações heterogêneas incluindo efeitos de difusão em poros (a transferência de massa nos poros acontece por difusão molecular e difusão Knudsen). Assume-se concentração de SO_2 constante na fase do particulado (emulsão), desprezam-se efeitos convectivos e consideram-se partículas de calcário esféricas de raio r . Então, como processo absorção está sendo controlado por mecanismo combinado de difusão e cinética química, a taxa de absorção de SO_2 para uma partícula de calcário resulta em:

$$R_A(t) = n_A \Re_A(t) \quad (4.11)$$

em que:

$$n_A = \frac{M_A}{m_A} \quad (4.12)$$

$$m_A = \frac{4}{3} \pi r^3 \rho_A \quad (4.13)$$

onde:

n_A é a número de partículas;

m_A é a massa do particulado;

r é o raio da partícula de calcário

ρ_A é a densidade do CaO em partícula de calcário.

Substituindo as equações (12) e (13) na equação (11) temos:

$$R_A(t) = \frac{3M_A}{4\pi r^3 \rho_A} \Re_A(t) \quad (4.14)$$

A taxa $\mathfrak{R}_A(t)$ está ligada de forma direta ao consumo de SO_2 para cada partícula. Pode ser controlada pelo transporte de SO_2 na fase do particulado na direção da partícula, por fenômenos intrínsecos à partícula (difusão nos poros da partícula e cinética química). A taxa consumo de SO_2 por uma partícula de calcário pode ser dada por:

$$\mathfrak{R}_{SO_2}(t) = \left(4\pi r^2\right) k_A C_{SO_2}^r \quad (4.15)$$

Sabendo-se que cada 1 mol de SO_2 reage com 1 mol de CaO , tem-se então $\mathfrak{R}_A(t) = \mathfrak{R}_{SO_2}(t)$. A taxa consumo de SO_2 por uma partícula de calcário para o controle intrínseco pode ser dada por:

$$\mathfrak{R}_A(t) = \left(4\pi r^2\right) k_a C_{SO_2}^r \quad (4.16)$$

onde;

k_a é coeficiente de taxa de reação intrínseco;

$C_{SO_2}^r$ é concentração de SO_2 na superfície da partícula.

O controle externo à partícula é caracterizado pelo transporte difusivo, pois o escoamento do gás na fase do particulado ocorre a baixos números de *Reynolds*. Aplicando a lei de *Fick*, a descarga de SO_2 na superfície externa da partícula de calcário temos:

$$J_{SO_2}\Big|_{\xi=r} = \left(4\pi r^2\right) E \frac{dC_{SO_2}}{d\xi}\Big|_{\xi=r} \quad (4.17)$$

onde ξ é a direção radial. O número de *Sherwood* relaciona com E (coeficiente de difusão efetivo na fase do particulado levando em consideração a presença do próprio particulado) através da expressão:

$$Sh = \frac{2E}{D_g} \quad (4.18)$$

Então:

$$j_{SO_2} \Big|_{\xi=r} = 2\pi r^2 Sh D_g \frac{dC_{SO_2}}{d\xi} \Big|_{\xi=r} \quad (4.19)$$

Como mecanismo da reação que é utilizado pela literatura estabelece que para cada 1 mol de SO_2 consome um 1mol de CaO , tem-se que, para o controle de reação por transporte externo a partícula, $\mathfrak{R}_A(t) = \mathfrak{R}_{SO_2}(t) = j_{SO_2} \Big|_{\xi=r}$, logo:

$$\mathfrak{R}_A(t) = 2\pi r^2 Sh D_g \frac{dC_{SO_2}}{d\xi} \Big|_{\xi=r} \quad (4.20)$$

O termo $\frac{dC_{SO_2}}{d\xi} \Big|_{\xi=r}$ da “Eq. (4.20)” deve ser determinado. Portanto, resolve-

se este problema de difusão radial de SO_2 no gás em volta de uma partícula de calcário de raio r . Ao se fazer um balanço molar, Figura 4.1, para o SO_2 na superfície esférica com raio entre ξ e $\xi + \Delta\xi$, assumindo que a concentração de SO_2 constante na fase do particulado distante da superfície da partícula. O fluxo molar de SO_2 na direção da partícula é dado pela lei de Fick.

$$W_{SO_2} = -D_g A \frac{dC_{SO_2}}{d\xi} \quad (4.21)$$

Um balanço molar para o SO_2 na casca esférica com raio entre ξ e $\xi + \Delta\xi$. Fazendo as seguintes considerações: não há reação química, regime permanente e não há efeito convectivo, resulta:

FIGURA 4.1 Casca esférica em torno de uma partícula de calcário.

$$W_{SO_2} \Big|_{\xi+\Delta\xi} - W_{SO_2} \Big|_{\xi} = 0$$

$$- D_g 4\pi (\xi + \Delta\xi)^2 \frac{dC_{SO_2}}{d\xi} \Big|_{\xi+\Delta\xi} + D_g 4\pi \xi^2 \frac{dC_{SO_2}}{d\xi} \Big|_{\xi} = 0$$

$$\left(\frac{dC_{SO_2}}{d\xi} \Big|_{\xi+\Delta\xi} (\xi^2 + 2\xi\Delta\xi + \Delta\xi^2) - \frac{dC_{SO_2}}{d\xi} \Big|_{\xi} \xi^2 \right) = 0 \text{ } \} \text{ dividindo por } \Delta\xi$$

$$\xi^2 \left[\frac{\left(\frac{dC_{SO_2}}{d\xi} \Big|_{\xi+\Delta\xi} - \frac{dC_{SO_2}}{d\xi} \Big|_{\xi} \right)}{\Delta\xi} \right] + 2\xi \frac{dC_{SO_2}}{d\xi} \Big|_{\xi+\Delta\xi} = 0$$

Levando ao limite quando $\Delta\xi \rightarrow 0$, tem-se:

$$\xi^2 \frac{d^2 C_{SO_2}}{d\xi^2} + 2\xi \frac{dC_{SO_2}}{d\xi} = 0 \quad (4.22)$$

Condições de contorno:

$$C_{SO_2}(\xi = r) = C_{SO_2}^r$$

$$C_{SO_2}(\xi \rightarrow \infty) = C_{SO_2}^P \quad (4.23)$$

A solução resulta em:

$$C_{SO_2}(\xi) = C_{SO_2}^P - \left(C_{SO_2}^r - C_{SO_2}^P \right) \frac{r}{\xi} \quad (4.24)$$

Com “Eq. (4.19) obtém-se:

$$\left. \frac{dC_{SO_2}}{d\xi} \right)_{\xi=r} = \frac{(C_{SO_2}^P - C_{SO_2}^r)}{r} \quad (4.25)$$

e a taxa de reação para controle por transporte externo à partícula resulta:

$$\mathfrak{R}_A(t) = 2\pi r Sh D_g (C_{SO}^P - C_{SO_2}^r) \quad (4.26)$$

em que:

Sh é o número de *Sherwood*;

D_g é o coeficiente de difusão molecular SO_2 no ar.

As equações (4.16) e (4.26) devem ser satisfeita simultaneamente para controle simultâneo por transporte externo e intrínseco. O SO_2 que é consumido é aquele que se difunde da superfície externa para interior da partícula, e o mesmo que sofre a reação no interior da partícula de calcário. Assim, compondo as duas equações pode-se suprimir suas incógnitas. Eliminando o parâmetro de mais difícil avaliação, que é a concentração de SO_2 na superfície da partícula de calcário, temos;

$$\mathfrak{R}_A(t) = \left[\frac{I}{\frac{I}{k_a} + \frac{2r}{Sh D_g}} \right] (4\pi r^2) C_{SO_2}^P \quad (4.27)$$

Em que o termo entre colchetes é denominado coeficiente global de taxa de reação.

$$K_A = \left[\frac{1}{\frac{1}{k_a} + \frac{2r}{ShD_g}} \right] \quad (4.28)$$

Assim a equação (4.27) fica na seguinte forma:

$$\Re_A(t) = (4\pi r^2) K_A C_{SO_2}^P \quad (4.29)$$

em que:

K_A é o coeficiente global de taxa de reação;

$C_{SO_2}^P$ é a concentração de SO_2 na fase de particulado.

A concentração de SO_2 na fase de emulsão, $C_{SO_2}^P$, pode estimada em função da concentração de SO_2 na saída e na entrada do leito, em conjunto com considerações teóricas. Isso pode ser feito a partir da aplicação da teoria bifásica de fluidização(fase do particulado bem misturada e fases de bolhas em “plug flow”). Nesse caso a concentração de SO_2 no topo de leito resulta:

$$UAC_{SO_2}^S(t) = \underbrace{U_{mf}AC_{SO_2}^P}_{\text{Emulsão}} - \underbrace{(U - U_{mf})AC_{SO_2}^{bH}}_{\text{Fase de bolhas}} \quad (4.30)$$

A partir da equação (4.20) obtemos a expressão para a concentração de SO_2 na fase de particulado.

$$C_{SO_2}^P = \left(\frac{U}{U_{mf}} \right) C_{SO_2}^S(t) - \left(\frac{U}{U_{mf}} - 1 \right) C_{SO_2}^{bH} \quad (4.31)$$

em que:

U_{mf} é a velocidade mínima de fluidização.

$C_{SO_2}^{bH}$ é a concentração de SO_2 em uma bolha no topo do leito.

A velocidade mínima de fluidização é obtida a partir da equação desenvolvida por GELDART (1986):

$$U_{mf} = \frac{\mu}{\rho_g d_p} \left\{ (1135,7 + 0,0408 Ar)^{1/2} - 33,7 \right\}$$

$$Ar = \frac{\rho_g d_p^3 (\rho_p - \rho_g) g}{\mu^2} \quad \text{Número de Arquimedes}$$

A concentração de SO_2 na fase do particulado pode ser determinado se a concentração de SO_2 na fase de bolhas no topo do leito for conhecida.. Utilizado-se do modelo de ORCUTT *et al* (1962), assume-se que o SO_2 não sofre reação química na fase de bolhas, e um balanço molar para SO_2 para uma bolha resulta:

$$\left[\begin{array}{c} \text{Descarga molar de } SO_2 \\ \text{saindo da bolha} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{c} \text{Descarga molar de } SO_2 \\ \text{entrando na bolha} \end{array} \right] = \left[\begin{array}{c} \text{Taxa de remoção} \\ \text{de } SO_2 \text{ da bolha} \end{array} \right]$$

$$K_{bp} (C_{SO_2}^b - C_{SO_2}^p) = - \frac{d}{dt} (V_b C_{SO_2}^b) \quad (4.32)$$

em que:

K_{bp} é o coeficiente de troca de massa entre as fases de bolhas e de particulado;

V_b é a velocidade da bolha;

$C_{SO_2}^b$ é a concentração de SO_2 na bolha.

Definindo velocidade ao longo da altura do leito, $U_b = \frac{dz}{dt}$, e tendo em vista que $z = f(t)$ tem-se:

$$K_{bp}(C_{SO_2}^b - C_{SO_2}^P) = -\frac{d}{dz}(V_b C_{SO_2}^b) \frac{dz}{dt} = -U_b \frac{d}{dz}(V_b C_{SO_2}^b) \quad (4.33)$$

Assumindo que a velocidade e volume da bolha são constantes ao longo da altura do leito, obtém-se:

$$\frac{dC_{SO_2}^b}{dz} = \frac{K_{bp}}{U_b V_b} (C_{SO_2}^b - C_{SO_2}^P) \text{ ou} \quad (4.34)$$

$$\frac{dC_{SO_2}^b}{(C_{SO_2}^b - C_{SO_2}^P)} = -\frac{K_{bp}}{U_b V_b} dz$$

Integrando a equação (4.34) ao longo da altura do leito obtém-se:

$$\ln(C_{SO_2}^b - C_{SO_2}^P) = \frac{K_{bp}}{U_b V_b} z + cte \quad (4.35)$$

Aplicando a condição de contorno:

$$C_{SO_2}^b(z=0) = C_{SO_2}^e$$

$$\text{Obtém-se} \quad (4.36)$$

$$cte = \ln(C_{SO_2}^e - C_{SO_2}^P)$$

Assim temos que:

$$\ln \left(\frac{C_{SO_2}^b - C_{SO_2}^P}{C_{SO_2}^e - C_{SO_2}^P} \right) = \exp \left(- \frac{K_{bp}}{U_b V_b} z \right) \quad (4.37)$$

$$C_{SO_2}^b = C_{SO_2}^P + \left(C_{SO_2}^e - C_{SO_2}^P \right) \exp \left(- \frac{K_{bp}}{U_b V_b} z \right)$$

Então, a concentração de SO_2 em uma bolha no topo do leito resulta:

$$C_{SO_2}^{bH} = C_{SO_2}^P + \left(C_{SO_2}^e - C_{SO_2}^P \right) \exp \left(- \frac{K_{bp}}{U_b V_b} H \right) \quad (4.38)$$

Substituindo a equação (4.38) na equação (4.31) tem-se:

$$C_{SO_2}^P = \frac{\left[\left(1 - \frac{C_{SO_2}^e}{C_{SO_2}^s(t)} \right) \cdot \left(1 - \frac{U_{mf}}{U} \right) \exp(-\chi) \right]}{\left[1 - \left(1 - \frac{U_{mf}}{U} \right) \exp(\chi) \right]} C_{SO_2}^s(t) \quad (4.39)$$

Onde $\chi = \frac{K_{bp}}{U_b V_b} H$ é fator de fluxo fluxo bolhas particulado (coeficiente

adimensional de troca de massa entre as fases de bolhas e particulado. E de acordo com AVEDESIAN e DAVIDSON (1973), a determinação da variável “*cross flow factor*” (χ) pode ser obtida da seguinte equação:

$$\chi = \frac{6,34 H_{mf}}{d_b (g d_b)^{1/2}} \left[U_{mf} + \frac{1,3 \varepsilon_{mf} D_G^{1/2} g^{1/4}}{(1 - \varepsilon_{mf}) d_b^{1/4}} \right] \quad (4.40)$$

onde os valores de D_G , ε_{mf} e H_{mf} são obtidos das seguintes correlações.

Para a determinação da difusão molecular (FIELD *et al.*, 1967):

$$D_G = 2,08 \left(\frac{T}{1123} \right)^{1,75} \quad (4.41)$$

Para a determinação da fração de vazio (WEN & YU, 1966):

$$\varepsilon_{mf} = 1 - \left(\frac{11}{14} \right) \phi \quad (4.42)$$

Para a determinação da altura de mínima fluidização:

$$H_{mf} = \frac{M_{LEITO}}{A \rho_{LEITO} (1 - \varepsilon_{mf})} \quad (4.43)$$

O diâmetro médio de bolha foi calculado, de acordo com STUBINGTON, BARRET & LOWRY (1984), utilizando-se a seguinte equação:

$$d_b = \frac{1}{H} \frac{a(U - U_{mf})^{0,4}}{g^{0,2}} \left\{ \left[\frac{(H + b)^{1,8}}{1,8} \right] - \frac{b^{1,8}}{1,8} \right\} \quad (4.44)$$

A altura do leito foi calculada utilizando-se a seguinte equação, DARTON (1979),

$$\frac{H}{H_{mf}} = 1 + 2 \frac{(U - U_{mf})^{\frac{4}{5}}}{(gH_{mf})^{\frac{2}{5}}} \left[\left(\frac{4\sqrt{A_0}}{H_{mf}} + \frac{H}{H_{mf}} \right)^{\frac{3}{5}} - \left(\frac{4\sqrt{A_0}}{H_{mf}} \right)^{\frac{3}{5}} \right] \quad (4.45)$$

Substituindo a “Eq. (4.39)” na “Eq. (4.29)” obtém-se:

$$\mathfrak{R}_A(t) = \frac{(4\pi^2) K_A C_{SO_2}^t(t) \left[1 - \frac{C_{SO_2}^e}{C_{SO_2}^s(t)} \right] \left[\left(1 - \frac{U_{mf}}{U} \right) \exp(-\chi) \right]}{\left[1 - \left(1 - \frac{U_{mf}}{U} \right) \exp(-\chi) \right]} \quad (4.46)$$

Substituindo a “Eq. (4.46)” na “Eq. (4.14)” e rearranjando obtém-se:

$$R_A(t) = \frac{3M_A K_A C_{SO_2}^s(t) \left[1 - \frac{C_{SO_2}^e}{C_{SO_2}^s(t)} \right] \left[\left(1 - \frac{U_{mf}}{U} \right) \exp(-\chi) \right]}{r\rho_A \left[1 - \left(1 - \frac{U_{mf}}{U} \right) \exp(-\chi) \right]} \quad (4.47)$$

Igualando as “Eq. (4.10)” e “Eq. (4.47)” obtém-se:

$$K_A = \frac{\frac{\rho_A r}{3M_A} UA \left[\frac{C_{SO_2}^e}{C_{SO_2}^s(t)} - 1 \right] \left[1 - \left(1 - \frac{U_{mf}}{U} \right) \exp(-\chi) \right]}{\left[1 - \frac{C_{SO_2}^e}{C_{SO_2}^s(t)} \left(1 - \frac{U_{mf}}{U} \right) \exp(-\chi) \right]} \quad (4.48)$$

5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 – Efeito do diâmetro da partícula de calcário CI

5.1.1 – Calcinação

No processo de remoção do dióxido de enxofre dos gases de combustão pelo calcário, a calcinação é um passo intermediário fundamental na formação do reagente sólido CaO . As informações disponíveis na literatura indicam que conversão do calcário ($CaCO_3$) em óxido de cálcio (CaO) depende fortemente do tamanho da partícula, de modo inversamente proporcional ao seu diâmetro, KHINAST *et al.* (1996) e ZARKANITICS e SORTIRCHOS (1989).

O processo de calcinação pode ser facilmente identificado pela intensa liberação de CO_2 . A Figura 5.1 apresenta as emissões de CO_2 durante a calcinação do calcário CI na temperatura de 850°C para os diâmetros estudados. Nota-se que no início da calcinação há uma forte emissão do CO_2 que atinge um pico máximo, diferente para cada diâmetro de partícula, e em seguida cai gradualmente até ser atingida a concentração inicial de CO_2 contido no ar de fluidização (360 ppm).

Embora as curvas de concentração de CO_2 no gás de descarga do reator, sejam qualitativamente semelhantes, delimitam áreas muito diferentes. A integral da concentração, porém não é em si suficiente para definir a partícula que produz a maior emissão de CO_2 , e conseqüentemente a maior calcinação, pois as velocidades de fluidização também mudam, crescendo com o aumento do diâmetro da partícula.

Observa-se na Figura 5.1 que a calcinação dura alguns minutos e que portanto os processos de calcinação e sulfatação são simultâneos neste intervalo. Há indicações de que isto possa afetar significativamente o resultado final da conversão

de CaCO_3 em CaSO_4 . Resultados obtidos em balança termogravimétrica (CRNKOVIC *et al.*, 2001), em que os processos de calcinação e sulfatação foram realizados separadamente, mostraram maior grau de sulfatação quando comparados a resultados obtidos no leito onde os processos são simultâneos. Entre as possíveis causas desta diferença acredita-se que estaria o bloqueio parcial de poros promovido pelo CaSO_4 formado nas camadas externas da partícula antes do término da calcinação. Este bloqueio impediria a saída de CO_2 causando seu acúmulo no interior da partícula, com conseqüente aumento de sua pressão parcial, e interrupção da calcinação.

Observe-se que no geral a literatura trabalha com a hipótese de que o tempo de calcinação é muito curto quando comparado com o de sulfatação e, conseqüentemente, os processos seriam independentes NEWBY e KEAIRNS (1991). Note-se ainda que muitos experimentos encontrados na literatura são realizados com calcários previamente calcinados em ambientes externos ao reator.

FIGURA 5.1 – Variação da concentração de CO_2 em função do tempo, no processo de calcinação do calcário CI, com diâmetros entre, 390 a 770 μm , e temperatura de 850°C.

A Figura 5.2 mostra a análise de difração de raio X do calcário CI de diâmetro 545 μm sulfatado a 850°C em leito fluidizado. Observa-se que uma quantidade significativa de CaCO_3 não sofreu calcinação.

Um possível fator para a calcinação incompleta pode estar na estrutura física do calcário, determinada em parte por sua idade geológica. Os calcários mais velhos tendem a ser mais compactos, gerando estruturas menos porosas quando calcinados, as quais são mais facilmente bloqueadas na sulfatação.

FIGURA 5.2 – Análise de difração de Raio X do calcário CI de diâmetro 545 μm sulfatado a 850°C.

5.1.2 – Taxa de conversão da reação de sulfatação

A Figura 5.3 apresenta os resultados da variação temporal da concentração de SO_2 na saída do reator para o calcário CI dos cinco diâmetros estudados. Observa-se, em todos os casos, uma redução quase instantânea da concentração de SO_2 na saída do reator no momento em que o calcário é injetado no leito e, em seguida um retorno mais gradual à concentração inicial. Com o avanço da sulfatação e conseqüente saturação progressiva do calcário, isto é a formação de camadas reagidas sobre as superfícies externa e internas das partículas de calcário, causando bloqueio de poros, a reação torna-se cada vez mais lenta.

A comparação entre as Figuras 5.3 e 5.1 mostra que o intervalo de tempo em que a sulfatação é mais intensa coincide com aquele em que a calcinação é intensa, isto é o primeiro minuto após a injeção do calcário.

À medida que o diâmetro da partícula de calcário diminui, o decaimento na concentração de SO_2 torna-se mais acentuado e o retorno da concentração ao patamar inicial torna-se mais lento. Em geral, menos de 50% do Ca presente no calcário reage com o SO_2 para formar $CaSO_4$, YATES (1983). O restante torna-se inacessível devido ao bloqueio de poros.

Os dados referentes à concentração de SO_2 na exaustão do reator serviram como base de cálculo para determinar a conversão, taxa de conversão e o coeficiente global de taxa de reação.

A Figura 5.4 mostra a evolução da taxa de conversão (dX/dt) ao longo do tempo para os cinco diâmetros estudados do calcário CI na temperatura de 850°C. A taxa de conversão mostra-se extremamente rápida nos tempos iniciais da reação, atingindo para cada diâmetro de partícula um valor máximo e, em seguida, caindo ao longo do tempo, possivelmente devido ao bloqueio de poros.

Observa-se que a taxa de conversão máxima atingida pelos diferentes calcários diminui com a redução do diâmetro da partícula. Este comportamento possivelmente encontra explicação no fato de que as partículas mais finas tem uma calcinação mais vigorosa e portanto diluem mais a concentração de SO_2 no interior do reator, desta forma retardando a reação nos primeiros instantes.

A Figura 5.5 compara as curvas da taxa de conversão do calcário CI para as partículas de 390 μm e 770 μm de diâmetro na temperatura de 850°C. Observa-se que para partículas de 390 μm a taxa de conversão mostra um decaimento aproximadamente linear para um intervalo de tempo de 2500 segundos. A queda da taxa de conversão ocorre de forma lenta. Por outro lado, o decaimento da curva para a partícula 770 μm mostrou-se extremamente rápido para os instantes iniciais. Esse resultado pode ser interpretado em termos de que a maior superfície específica das partículas de menor diâmetro mantém o calcário ativo por mais tempo.

FIGURA 5.3 – Curvas da variação temporal da concentração de SO_2 durante sulfatação do calcário CI para os diâmetros 390 μm , 462 μm , 545 μm , 650 μm e 770 μm , na temperatura de $850^\circ C$.

FIGURA 5.4 – Variação temporal da taxa de conversão do calcário CI, diâmetros de partícula entre 390 e 770 μm e temperatura de $850^\circ C$.

FIGURA 5.5 – Variação temporal da taxa de conversão do calcário CI para os diâmetros de partícula 390µm e 770 µm e temperatura de 850°C.

5.1.3 – Conversão na reação de sulfatação

Vários autores, FUERTES *et al.* (1993), SCALA *et al.* (1997), DENNIS e HAYHURST (1886), HARTMAN e SVOBODA (1985), BORGWARDT (1993), KRISHNAN E SORTIRCHOS (1993), postularam que a conversão na reação de absorção do SO_2 por calcários em leito fluidizado seja influenciada pelo diâmetro da partícula do absorvente.

Existe, entretanto, alguma discordância quando ao efeito de partículas de granulometria mais fina. Alguns pesquisadores, KHAN e GIBBS (1995), ZANG *et al.* (1992) e KATO *et al.* (1994), relataram pouca influência do efeito do diâmetro da partícula de calcário no processo de absorção de SO_2 . A utilização de partículas menores nem sempre resultaria em melhor desempenho devido ao fenômeno da elutriação e aglomeração.

A Figura 5.6 mostra a variação temporal da conversão na reação de sulfatação do calcário CI em leito fluidizado na temperatura de 850°C. São considerados cinco diâmetros 390 μm , 462 μm , 545 μm , 650 μm e 770 μm e para cada diâmetro existe uma velocidade fluidização específica, equivalente a quatro vezes a velocidade mínima de fluidização.

Para um tempo de reação de 2000 segundos, a conversão varia entre 0,075 e 0,15 $\text{kmol}_{\text{SO}_2} / \text{kmol}_{\text{Ca}}$. Observa-se que a maior conversão é claramente atingida para o calcário de menor diâmetro. Isto é possivelmente consequência da maior superfície de reação da massa de partículas finas e da redução relativa da resistência ao transporte de massa intrapartícula, que ocorre para os menores diâmetros.

As curvas de conversão naturalmente atingem um nível máximo onde cessa a reação. O particulado mais fino se mantém reagindo por maior período de tempo quando comparado com as granulometrias maiores. Por exemplo: a partícula de calcário de diâmetro 390 μm mantém-se ativa por mais de 8000 segundos, já a partícula de calcário de 770 μm não vai além de 2000 segundos.

FIGURA 5.6 – Variação temporal da conversão para o calcário CI de diâmetros entre 390 e 770 μm , na temperatura de 850°C.

A Figura 5.7 mostra o efeito do diâmetro do calcário CI sobre a conversão final obtida para cada diâmetro. Pode-se observar que a conversão final decresce à medida que o diâmetro da partícula aumenta. A conversão mostrou-se claramente dependente do diâmetro da partícula de calcário para as granulometrias consideradas neste trabalho.

FIGURA 5.7 – Variação da conversão final em função do diâmetro médio das partículas do calcário CI na temperatura de 850°C.

5.1.4 – Coeficiente global de taxa de reação

A Figura 5.8 mostra a variação temporal do coeficiente global efetivo de taxa de reação do calcário CI, calculado segundo a Equação 4.48 da capítulo 4, para os diâmetros de partícula de 545 μm , 650 μm e 770 μm respectivamente. Os resultados mostram que depois de atingir um valor máximo há uma queda do coeficiente de taxa de reação com o tempo, consequência do bloqueio de poros e dificuldade de difusão do SO_2 para o interior da partícula. Observa-se que o coeficiente global de taxa de reação diminui com o aumento do diâmetro da partícula de calcário. Por exemplo, para o particulado de 545 μm o coeficiente atinge um valor máximo de 1,5 m/s ao passo que para partícula de 770 μm este valor é 0,35 m/s. A área sob curva para a partícula de 545 μm é muito maior do que as área das partículas de 650 e 770 μm . Esses resultados podem ser interpretados em termos de que um menor diâmetro, e consequentemente uma maior área superficial exposta à reação, poderá causar menor bloqueio de poros na superfície externa da partícula.

A Figura 5.9 mostra a variação temporal do coeficiente global de taxa de reação do calcário CI para as partículas de 462 e 390 μm . Aqui o comportamento das curvas mostrara-se muito diferente daquele relativo aos materiais de maior granulometria mencionados anteriormente (545, 650 e 770 μm). Nota-se que os valores do coeficiente global de taxa de reação variam entre valores positivos e negativos, o que fisicamente não faz sentido. Quando a concentração de SO_2 medida na saída do reator atinge valores em torno de aproximadamente 70 ppm, o modelo utilizado para cálculo do coeficiente global de taxa reação não oferece respostas satisfatórias.

Este comportamento anômalo pode ser explicado ao observar-se que a literatura de processos reativos de batelada em reatores de leito fluidizado utiliza um procedimento clássico para o estabelecimento de coeficientes globais de taxa de reação para reações heterogêneas que se desenvolvem na fase do particulado (AVEDESIAM e DAVIDSON 1973, ROSS e DAVIDSON 1981, FIELDS 1979, DENNIS e HAYHURST 1986 e 1990 e DURÃO *et al.* 1989).

Nesse procedimento, uma expressão é desenvolvida para a taxa de reação em função da concentração do gás relevante na fase do particulado, e de um coeficiente global de taxa de reação. A concentração do gás relevante na fase do particulado é obtida aplicando o modelo proposto por ORCUTT, DAVIDSON e PIGFORD (1963) obtido em GRACE (1986).

FIGURA 5.8 – Variação temporal do coeficiente global de taxa de reação para o calcário CI de diâmetros 770, 650 e 545 μm , na temperatura de 850°C.

FIGURA 5.9 – Variação temporal do coeficiente global de taxa de reação para o calcário CI de diâmetros 390 e 462 μm , na temperatura de 850°C.

O procedimento clássico para obtenção do coeficiente global de taxa de reação para absorção de SO_2 por calcário em leito fluidizado é desenvolvido no Capítulo 4, dando origem à equação (4.48). O mesmo procedimento foi desenvolvido por FIELDDES *et al.* (1979), com simplificações adicionais, originando a seguinte correlação (aplicada por DENNIS e HAYHURST 1986 e 1990):

$$K_{A_{\text{Fieldes}}} = \frac{\rho L r}{3M_L} UA \left[\left(\ln \frac{C_{\text{SO}_2}^s(t)}{C_{\text{SO}_2}^e} \right)^{-1} + (\chi)^{-1} \right]^{-1} \quad (5.1)$$

A Figura 5.10 mostra os coeficiente globais efetivos de taxa de reação utilizando a Equação 4.48 e a correlação de FIELDS *et al.* (1979) Equação 5.1, a partir dos dados experimentais deste trabalho com o calcário CI de diâmetro 390 μm .

Nota-se que em ambos os casos os coeficientes globais efetivos de taxa de reação assumem valores irreais por causa da queda acentuada na concentração de descarga de SO_2 na saída do reator. As curvas demonstram que os dois coeficientes se mantêm por alguns segundos próximo a zero, para logo em seguida caírem para valores negativos, com tendência a menos infinito. Em seguida ocorre o retorno aos valores positivos com tendência a mais infinito, por fim as curvas caem de volta aos valores próximos de zero. Esse comportamento ocorre para dois valores, diferente de $C_{\text{SO}_2}^P$, para os dois modelos.

Obviamente menores concentrações de descarga de SO_2 deveriam produzir maiores coeficientes globais de taxa de reação, mas isso não é observado na Figura 5.10 para concentrações de descarga de SO_2 na faixa inferior. Nesse aspecto, tanto a equação (4.48) quanto a correlação de FIELDS *et al.* (1979) mostram-se deficientes.

Duas possíveis explicações para essa discrepância são:

a) O modelo de Orcutt foi desenvolvido para condição de regime permanente e sua aplicação a processos transientes de batelada não parece adequada, pois o modelo assume concentrações de gases na fase do particulado uniformes e constantes, o que claramente não ocorre em processos transientes de batelada;

b) O coeficiente de transporte de massa entre as fases de bolhas e particulado é obtido a partir de uma correlação e pode estar sendo subestimado. A reação de absorção de SO_2 ocorre sobretudo na fase do particulado, onde ambos os reagentes estão presentes. Admita-se, por exemplo, que não haja troca de massa entre as bolhas e a emulsão. Neste caso, o volume de gás contido nas bolhas chegaria ao topo do leito não reagido, isto é, com a concentração original de 1.000 ppm. Como a velocidade superficial utilizada neste trabalho é quatro vezes maior do que a velocidade de mínima fluidização, três quartos do gás chegariam ao topo do leito carregados pelas bolhas com 1000 ppm de SO_2 . Assim, para observar-se na saída do

reator concentrações de SO_2 abaixo de um certo valor, seria necessário haver concentrações negativas de SO_2 na fase do particulado, algo obviamente impossível, gerando valores irreais para o coeficiente global de taxa de reação.

FIGURA 5.10 – Coeficiente global de taxa de reação em função da concentração de SO_2 na descarga do reator. (a) equação (4.48) e (b) correlação de FIELDES *et al* (1979) Equação 5.1.

De modo geral, o problema na determinação do coeficiente K_A reside na dificuldade de conhecer-se a concentração de SO_2 na fase do particulado. Essa dificuldade pode ser evitada definindo-se um coeficiente global de taxa de reação modificado dado por:

$$K_A^* = K_A \left[\frac{C_{SO_2}^P(t)}{C_{SO_2}^S(t)} \right] \quad (5.2)$$

O coeficiente global de taxa de reação modificada resulta em:

$$K_A^* = UA \left(\frac{r \rho_A}{3M_A} \right) \left[\frac{C_{SO_2}^e - C_{SO_2}^S(t)}{C_{SO_2}^S(t)} \right] \quad (5.3)$$

Note-se que K_A poderá ser obtido a partir de K_A^* quando os valores confiáveis da concentração de SO_2 na fase do particulado estiverem disponíveis, seja através de modelos teóricos ou medições experimentais.

A Figura 5.11 mostra o coeficiente global de taxa de reação modificado K_A^* , para o calcário CI de diâmetros 390, 462, 545, 650 e 770 μm . Observa-se que agora o coeficiente global de taxa de reação modificado atinge um valor máximo e depois decresce, caindo monotonicamente para um valor próximo ao inicial que é zero, para qualquer dos diâmetros de partículas.

A Figura 5.12 mostra a comparação entre o menor diâmetro, 390 μm , e maior diâmetro 770 μm . Observa-se que o valor máximo foi obtido para o particulado mais fino, e que este desenvolveu uma área sob curva muito maior, indicando uma reatividade maior do particulado mais fino.

FIGURA 5.11 – Variação temporal do coeficiente global de taxa de reação modificado do calcário CI de diâmetros entre 390 e 770 μm , temperatura de 850°C.

FIGURA 5.12 – Variação temporal do coeficiente global de taxa de reação modificado para o calcário CI de diâmetros 390 e 770 μm , na temperatura de 850°C.

5.2 – Efeito do tipo de calcário

5.2.1 – Calcinação

A Figura 5.13 compara a liberação de CO_2 dos calcários CI e MI, para experimentos realizados sob as mesmas condições operacionais e partículas de 390 μm . Nota-se que o calcário MI libera mais CO_2 do que o calcário CI. O corte no topo da curva deve-se à superação do limite de detecção do analisador de CO_2 . O calcário MI mostrou-se mais reativo que o calcário CI indicando uma possivelmente uma estrutura menos compacta.

FIGURA 5.13 – Liberação de CO_2 durante a calcinação dos calcários CI e MI, diâmetro de 390 μm , temperatura de $850^\circ C$ e velocidade 0,20848 m/s.

5.2.2 – Taxa de conversão da reação de sulfatação

A Figura 5.14 compara-se a taxa de conversão do particulado de 390 μm dos calcários CI e MI, sob as mesmas condições operacionais. O valor máximo que ambos atingem é praticamente idêntico, porém o decaimento da curva para calcário CI é mais rápido que para o calcário MI. O calcário MI apresenta uma maior área sob a curva indicando ser mais reativo.

FIGURA 5.14 – Comparação da taxa de conversão dos calcários CI e MI de diâmetro 390 μm , temperatura de 850°C, velocidade de 0,20848 m/s.

5.2.3 – Conversão da reação de sulfatação

A Figura 5.15 compara a conversão ao longo do tempo para o particulado de 390 μm dos calcários CI e MI, sob idênticas condições operacionais. Observa-se que a conversão do calcário MI é sempre maior que a do CI.

A Figura 5.16 compara a conversão final para os dois calcários, considerando os diâmetros de partículas de 390 a 770 μm . A maior efetividade do calcário MI é mantida para todos os diâmetros. O efeito é mais claro nos menores diâmetros, onde a conversão do MI é quase o dobro da do CI.

FIGURA 5.15 – Comparação da variação temporal da conversão para os calcários CI e MI de diâmetro 390 μm , temperatura de 850°C e velocidade de 0,20848 m/s.

FIGURA 5.16 – Comparação da conversão final em função do diâmetro para os calcários CI e MI na temperatura de 850°C.

A Tabela 5.1 mostra o resultado da análise química dos calcários CI e MI. Observa-se que o teor de *Ca* do calcário CI é maior que o do MI, e o teor *Mg* é praticamente o mesmo e pouco significativo para ambos os calcários. Deste forma esperava-se que o calcário CI possuisse uma capacidade maior de retenção do dióxido de enxofre, o que não foi observado neste trabalho. Isto indica que a estrutura física pode ser mais determinante no processo de calcinação e sulfatação, do que a composição química.

TABELA 5.1 – Composição química (%peso/peso) dos calcários calcíticos (CI) Magnesiano (MI).

Calcário	Sr	Mn	Ba	K	P	Fe	Al	Ca	Mg
CI	0.135	0.039	0.00095	0,061	0.01	0.098	0.167	38.5	1.007
MI	0.097	0.039	0.0016	0,062	0.180	0.187	0.106	28.83	4.193

6 – CONCLUSÕES E SUGESTÕES

6.1 – Conclusões

O diâmetro das partículas de calcário mostrou ser significativo para a faixa de diâmetros estudada, de 390 a 770 μm . A efetividade da calcinação e da sulfatação dos calcários CI e MI variou de modo inversamente proporcional ao diâmetro da partícula.

A estrutura física do calcário mostra ter peso no processo de absorção do SO_2 presente nos gases. Isto é evidenciado pelo fato de que o calcário CI, de maior teor de Ca (38,5%), mostra sempre desempenho inferior ao do MI, que contém apenas $\frac{3}{4}$ do teor de cálcio do primeiro (28,8%). A conversão do MI chega a ser quase o dobro do CI para partículas de 390 μm sob as mesmas condições experimentais. A maior efetividade do MI evidenciou-se em todos os diâmetros testados.

Os modelos utilizados para obtenção do coeficiente global efetivo de taxa reação falharam quando a concentração de SO_2 nos gases de descarga cai abaixo de dado valor. As razões podem ser a hipótese de concentração constante de SO_2 na fase do particulado utilizada nos modelos e que não é verificado em experimentos de batelada, e a avaliação incorreta da troca de massa entre bolhas e particulado.

Um coeficiente global modificado, K_A^* , não exhibe os mesmos problemas, porém valores numéricos úteis só poderão ser obtidos quando for conhecida a concentração de SO_2 na fase do particulado, $C_{\text{SO}_2}^P$.

Os experimentos mostraram que durante os primeiros minutos após a introdução da batelada de calcário, as reações de calcinação e sulfatação são simultâneas. Como ambos os processos são mais intensos neste intervalo de tempo,

isto pode afetar o resultado final pois a formação de $CaSO_4$ deve bloquear parcialmente o caminho da calcinação.

6.2 – Sugestões

Dividir o diâmetro da partículas de calcário em dois conjuntos, um com partículas grossas e outro com partículas finas. E compara-las para diversos intervalos de temperaturas.

Utilizar uma distribuição granulométrica ampla para o calcário e material inerte, com os mesmos diâmetros aqui testados.

Fazer um levantamento dos parâmetros físicos do calcário calcinado em leito fluidizado: área específica, porosidade e distribuição de poros.

7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, S.F. (1973). Recursos minerais do Brasil. vol.I 2.ed.

ALLEN, D.; HAYHURST, A. N. (1989). A study of the reaction between sulphur dioxide and solid calcium oxide both with and without oxygen present. Joint Meeting of the British and French Section of the Combustion Institute, 17 - 21. Rouen, 1989, Anais. Rouen, France, p. 73-76.

ALVFORD, P.; SVEDBERG, G. (1992). Modelling of the simultaneous calcination, sintering and sulphation of limestone and dolomite. *Chemical Engineering Science*, v.47, n.8, p.2361-2372.

ASAKI, Z. *et al.* (1974). Thermal decomposition of limestone in a fluidized bed. *Metallurgical Transactions*, v.5, p.381-390.

AVEDESIAN, M. M.; DAVIDSON, J. F. (1973). Combustion of carbon particles in a fluidised bed. *Transactions of the Institute of Chemical Engineers*, v.51, p.121-131.

BJERLE, I.; YE, Z. (1991). Particle structure change of CaO during high temperature sulphatization. *Chem. Eng. Technol*, v.14, p.357-362.

BENACHOUR, M.; DE ABREU, C.A.M. (1995). Processos de dessulfurização para o controle das emissões de SO₂. *Revista Brasileira de Engenharia química*, v.15, n.2, p.52-56.

BORGWARDT, R.H. (1970). Kinetic of the reaction of SO₂ with calcined limestone. *Environmental Science & Technology*, v.4, n.1, p.59-63.

BORGWARDT, R. H. (1985). Calcination kinetics and surface area of dispersed limestone particles. *AIChE Journal*, v.31, n.1, p.103-111.

BORGWARDT, R. H.; BRUCE, K.R. (1986). Effect of specific surface area of dispersed limestone particles. *AIChE Journal*, v.32, n.2, p.239- 247.

- BORGWARDT, R. H.; BRUCE, K.R.; BLAKE, J. (1987). An investigation of product layer diffusivity for CaO sulfation. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.26, n.10, p.1993-1998.
- BORGWARDT, R. H. (1989). Sintering of nascent calcium oxide. *Chemical Engineering Science*, v.44, n.1, p.53- 60.
- BORTOLOZZI, R.A.; DEIBER, J.A (1990). Mass transfer between growing air bubbles and na emulsion of coal particles in fluidized gasification and combustion. *Chemical Engineering Science*, v.45, n.5, p.1189-1197.
- BRANDÃO, W.; SCHOBENHAUS, C. (1997). Principais depósitos minerais do Brasil: Geologia dos calcários e dolomitos. Brasília, DNPM.
- CAMARGO, F.L., 2001, "Qualificação de calcários brasileiros quando à absorção de SO_2 em leito fluidizado para condições típicas de combustão de carvão", Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de São Carlos, 120 p.
- CARELLO, S.A. & VILELA, A.C.F. (1993). Evaluation of the reactivity of south brazilian limestones in relation to pure SO_2 through thermoanalysis and scanning electron microscopy. *Industrial Engineering Chemistry Research*, v.32, p.3135-3142.
- COSTA, M.C.D., 2000, "Efeito da temperatura sobre a conversão e o coeficiente global de taxa de reação na absorção de SO_2 por calcário em reator de leito fluidizado", Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de São Carlos, 174 p.
- CRNKOVIC, P.M., PAGLIUSO, J.D., MILIOLI, F.E. e POLITO, W.L., 2001, "Sulfation in a thermogravimetric analyzer of limestones calcined both in a fluidized bed and through thermogravimetry", Proceedings of the 11th Brazilian Congress of Mechanical Engineering, Uberlândia, Brazil.
- DAHLIN, R.S.; SNYDER, T.R.; BUSH, P.V. (1993). Effects of sorbent injection particulate properties: part II. High- temperature sorbent injection. *Air & Waste*, v.43, p.91-95.
- DAM-JOHANSEN, K.; OSTERGAARD, K.(1991a). High-temperature reaction between sulphur dioxide and limestone - I. Comparison of limestones in two labotatory reactors and a pilot plant. *Chemical Engineering Science*, v.46, n.3 p.827- 837.

- DAM-JOHANSEN, K.; OSTERGAARD, K.(1991b). High-temperature reaction between sulphur dioxide and limestone - IV. A discussion of chemical reaction mechanisms kinetics. *Chemical Engineering Science*, v.46, n.3, p.855- 859.
- DAM-JOHANSEN, K.; OSTERGAARD, K.(1991C). Temperature reaction between sulphur dioxide and limestone – II. On improved experimental basis for a mathematical model, *Chemical Engineering Science*, v.46, n.3, p.839-845.
- DANNIEL, P. *et al.* (1988). Reaction kinetics of the SO₂-CaO system: pore closure model. *Powder Technology*, v.55, n.3, p. 75-85.
- DA SILVA, E.R.; SCHRAMM, F. R. (1997). A questão ecológica: entre a ciência e a ideologia/utopia de uma época. *Cad. Saúde Publ.*, v.13, n.3, p.355-282, jul-set.
- DENNIS, J. F.; HAYHURST, A.N. (1984). The effect of pressure on the kinetics and extent of sulphatation of calcareous materials. *IchemE Symposium Series*, v.87, p. 61-68.
- DENNIS, J. F.; HAYHURST, A.N. (1986). A Simplified analytical model for the rate of reaction of SO₂ with limestone particles. *Chemical Engineering Science*, v.41, n.1, p. 25-36.
- DENNIS, J. F.; HAYHURST, A.N. (1987).The effect of CO₂ on the kinetics and extent of calcination of limestone and dolomite particles in fluidised beds. *Chemical Engineering Science*, v.42, n.10, p.2361-2372.
- DENNIS, J. F.; HAYHURST, A.N. (1988). The formation of SO₃ in a fluidised bed. *Combustion and Flame*, v.72, p. 241-258.
- DENNIS, J. F.; HAYHURST, A.N. (1990). Mechanism of the sulphatation of calcined limestone particles in combustion gases. *Chemical Engineering science*, v.45, n.5, p. 1175-1187.
- DOGU, T. (1981). The importance of pore structure and diffusion in the kinetics of the gs solid non-catalytic reactions: reaction of calcined limestones with SO₂. *Chem. Eng. Journal*, v.21, p.213-222.
- FAN, L.S. (1995). Gas-liquid-solid fluidization engineering. Boston, butterworths.

- FIELDER, R. B., BURDETT, N. A. e DAVIDSON, J. F (1979)., *Transactions of the IcheE*, v.57, p.78.
- FIGUEREDO, J.L.; RIBEIRO, F.R. (1989) Catálise Heterogênea. Lisboa, Fundação Calouste Gulbenkian.
- FUERTES, A.B. *et al.* (1993a). Simultaneous calcination and sintering model limestones particles decomposition. *Transactions of the Institute of Chemical Engineers*, v.71, part A, p.69-76.
- FUERTES, A.B. *et al.* (1993). Sulphur retention by limestone particles under PFBC conditions. *Fuel Processing Technology*, v.36, p.65-71.
- FUERTES, A. B. *et al.* (1993b). Kinetics of thermal decomposition of limestone particles in a fluidized bed reactor. *Transactions of the Institute of Chemical Engineers*, v.71-A, p. 421-428.
- GALLAGHER, P.K.; JOHNSON, D.W. (1976). Kinetics of the thermal decomposition of CaCO_3 in CO_2 and some observations on the kinetic compensation effect. *Thermochimica Acta*, v.14, p.225-264.
- GARCIA-LABIANO, F.; ADANEZ, J.; RUBRIERA, F.; FUENTES, A.B.; PIS, J.J. (1992). Characterization of the reactivity of limestones with SO_2 in fluidized bed reactor. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, v.70, p.734-741.
- GELDART, D. (1986). *Gas fluidization technology*. Chichester, John Wiley & Sons.
- HARRINGTON, R.E.; BORGWARDT, R.H.; POTTER, A.E. Reactivity of selected limestones e dolomites with sulfur dioxide. *Amer. Ind. Hyg. Assoc. J.*, v.29, p.152-163.
- HARTMAN, M.; COUGHLIN, R.W. (1974). Reaction of sulfur dioxide with limestone and influence of pore structure. *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Develop*, v.13, n.3, p.249-253.
- HARTMAN, M.; PATA, J.; COUGHLIN, R.W. (1978). Influence of porosity of calcium carbonates on their reactivity with sulfur dioxide. *Ind. Eng. Chem. Process. Dev.*, v.17, n.4, p.411-419.

- HARTMAN, M.; SVOBODA, K. (1985). Physical properties of magnesite calcines and their reactivity with sulfur dioxide. *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Develop.*, v.24, p.613-621.
- HAYASHI, A.M. *et al.* (1996). Estudo do efeito dos parâmetros físicos e químicos de adsorvente sólido no processo de adsorção de SO_2 em calcário. Campinas. 119p. Dissertação (Mestrado) – Unicamp.
- HILLS, A.W.D. (1968). The mechanism of thermal decomposition of calcium carbonate. *Chemical Engineering Science*, v.23, p.297-320.
- INGRAHAM, T.R.; MARIER, P. (1963). Kinetic studies on the thermal decomposition of calcium carbonate. *Can. J. Chem. Eng.*, v.41, p.170-179.
- KATO, K. *et al.* (1994). Effective dry desulfurization by a powder-particle fluidized bed. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, v.27, n.3, p.276-279.
- KHAN, W.U.Z.; GIBBS, B.M. (1991). The effects of bed temperature and oxygen stoichiometry on sulfur dioxide capture of limestone in fluidized bed combustor. In: International Conference on Fluidized Bed Combustion, 1991. Proceedings of the Int. Conf. FBC: ASME, v.3, p.1303-1307.
- KHAN, W.U.Z.; GIBBS, B.M. (1995). The effect of limestone particle size on sulphur dioxide retention in a fluidized bed combustion. *Intern. J. Environmental Studies*, v.49, p.53-65.
- KHINAST, J. *et al.* (1996) Decomposition of limestone: The influence of CO_2 and particle size on the reaction rate. *Chemical Engineering Science*, v.51, n.4, p.623-634.
- KRISHNAN, S.V.; SOTIRCHOS, S.V. (1993). Sulfation of high purity limestones under simulated PFBC conditions. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, v.71, p.244-255.
- KRISHNAN, S.V.; SOTIRCHOS, S.V. (1994). Effective diffusivity changes during calcination, carbonation, recalcination and sulfation of limestones. *Chemical Engineering Science*, v.49, n.8, p.1195-1208.
- KYTE, W.S. (1981). Some chemical and chemical engineering aspects of flue gas desulphurisation. *Trans. IChemE*, v.59, p.219-228.

- LA NAUZE, R.D; JUNG, K.; KASTIL, J. (1984). Mass transfer to large particle in fluidized beds fo smalller particles, *Chemical Engineering Science*, v.39, n.11, p.1623-1633.
- LEVENSPIEL, O. (1999). Engenharia das reações químicas. Trad. Por Verônica M. A. Calado e Frederico W. Tavares. 3.ed. São paulo, Editora Edgard Blücher LTDA.
- LOMBARDI, G., PAGLIUSO, J.D. & GOLDSTEIN JR., L. (1997). Performance of a tuyère gas distributor. *Powder Technology*, v.94, p. 5-14.
- LYNGFELT, A.; LECKNER, B.(1989). SO_2 capture in fluidised-bed boilers: re-emission of SO_2 due to reduction of $CaSO_4$. *Chemical Engineering Science*, v.44, n.2, p. 207-213.
- LYNGFELT, A.; LECKNER, B. (1993). Model of sulphur capture in fluidised-bed boilers under conditions changing between oxidising and reducing. *Chemical Engineering Science*, v.48, n.6, p.1131-1141.
- LARINI, L. (1997). *Toxicologia*. 2.ed. São Paulo, Editora Manole LTDA.
- MACINTYRE, A. J. (1990). *Ventilação Industrial e Controle da Poluição*. 2.ed. São Paulo, Livros Técnicos e Científicos Editora S.A.
- MAKARRYTCHEV, S.V. *et al.* (1995). High-temperature sulphur removal under fluidized bed combustion conditions – a chemical interpretation. *Chemical Engineering Science*, v.50, n.9, p.1401-1407.
- MILIOLI, F. E. & FOSTER, P.J. (1995a). Entrainment and elutriation modelling in bubbling fluidized beds. *Powder Technology*, v.83, n.3, p. 233-244.
- MILIOLI, F. E. & FOSTER, P.J. (1995b). A model for particle size distribution and elutriation in fluidized beds. *Powder Technology*, v.83, n.3, p. 265-280.
- MILIOLI, F. E. (1996). Atmospheric bubbling fluidized bed combustion: application to high ash coal s and approach to scientific research. *Journal of the Brazilian Society of Mechanical Science*, v.18, p. 127-142.
- MOSS, G. (1980). The mechanisms of sulphur absorption in fluidised beds of lime. *Intitute of Fuel Symposium Series: Fluidised Combustion*, London, n.1, p. D2/1-9.

- NEWTON, G.H. *et al.* (1989). Role of porosity loss in limiting SO₂ capture by calcium based sorbents. *AIChE Journal*, v.35, n.6, p.988-994.
- NEWBY, R. A and KEAIRNS, D. L. (1991). FBC sulfur removal - do we know enough ?, *Fluidized Bed Combustion*, v. 1, p. 65 - 71, ASME, New York, 1991.
- ORCUTT, J.C., DAVIDSON, J.F and PIGFORD, R.L (1962) Reaction time distribution in fluidized bed catalytic reactors, *Chem. Eng. Prog.Symp. Ser.*, v.58 n.38, p. 1 - 15
- PAGLIUSO, J. D. (1987). Comportamento fluidodinâmico de xisto britado e areia de quartzo em leito fluidizado rápido dissertação de (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- PAGLIUSO, J. D. (1994). Determinação do coeficiente de transferência do calor em leito circulante: influência da distribuição granulométrica. Tese de (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, v.2, p.250.
- PEITER, P.; TOBAR, C. (1998). Poluição do ar e condições de vida: uma análise geográfica de riscos à saúde em Volta Redonda, Rio de Janeiro, Brasil. *Cad. Saúde Pública*, v.14, n.3, p.473-485.
- PETTIJOHN, F.J. (1957). *Sedimentary rocks*. Haper.
- PU, C.C.; LIN, C.I. (1993). Variations of physical properties in pellets containing magnesium during calcination and sulfation. *Chemical Engineering Science*, v.48, n.11, p.2159-2168.
- RUBIERA, F.; FUERTES, A.B.; PIS, J.J.; GARCIA-LABIANO, F.; ADANEZ, J. (1991). Characterization of reactivity of limestone with SO₂ in fluidized bed reactor. *Fluidized Bed Combustion ASME*, p.1489-1495.
- SATTERFIELD, C.N.; FEAKES, J. (1959). Kinetics of thermal decomposition of calcium carbonate. *AIChE Journal*, v.5, p.115-123.
- SILCOX, G.D.; KRAMLICH, J.C.; PERSHING, D.W. (1989). A mathematical model for the flash calcination of dispersed CaCO₃ and Ca(OH)₂ particles. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.28, n.2, p.155-160.
- SIMONS, G.A. *et al.* (1987). The kinetic rate of SO₂ sorption by CaO. *AIChE Journal*, v.33, n.2, p.211-217.

- SCALA, FABRIZIO *et al.* (1997). Comminution of limestone during batch fluidized-bed calcination and sulfation. *AIChE Journal*, v.43, n.2, p.363-373.
- SLAUGHTER, D.M. *et al.* (1988). Chemical characteristics of calcium oxide for enhanced SO₂ reactivity. *AIChE Journal*, v.4, n.2, 345-353.
- STOUFFER, M.R.; YOON, H. (1989). An investigation of CaO sulfation mechanisms in boiler sorbent injection. *AIChE Journal*, v.35, n.8, p.1253-1262.
- STUBINGTON, J.F.; BARRET, D.; LOWRY, G. (1984). Bubble size measurements and correlation in a fluidized bed at high temperatures. *Chem. Eng. Res. Des.*, v.62, p.173-178, may.
- WEN, C. Y.; YU, Y. H. (1966). A Generalized method for predicting the minimum fluidization velocity. *AIChE Journal*, v.12, n.3, p.610-612.
- YATES, J. G. (1983) *Fundamentals of fluidized bed chemical process in Butterworths Monographs in chemical Engennering Butterworks, Lonndon.*
- YU, H. C.; SOTIRCHOS, S.V (1987). A generalized pore model for gas-solid reactions exhibiting pore closure. *AIChE Journal*, v.33, n.3, p. 382-393.
- ZARKANITIS, S. & SOTIRCHOS, S. V. (1989). Pore structure and particle size effects on limestone capacity for SO₂ removal. *AIChE Journal*, v.35, n.5, p. 821-830.
- ZHENG, J. *et al* (1982). A model for desulphurisation with limestone in a fluidized coal combustor. *Chemical Engineering Science*, v.37, n.2, p. 167-174
- ZHANG, J. Q. *et al.* (1992). Effect of fuel type and operating conditions on SO₂ emission in fluidized bed combustion. *The Canadian journal of Chemical Engineering*, v.70, p.998-1007.

APÊNDICE A

Este apêndice traz os todos gráficos para o calcário MI.

FIGURA A1 – Variação da concentração de CO_2 em função do tempo, no processo de calcinação do calcário MI, com diâmetros entre, 390 a 770 μm , e temperatura de 850°C.

FIGURA A2 – Curvas da variação temporal da concentração de SO_2 durante sulfatação do calcário MI para os diâmetros 390 μm , 462 μm , 545 μm , 650 μm e 770 μm , na temperatura de $850^\circ C$.

FIGURA A3 – Variação temporal da taxa de conversão do calcário MI, diâmetros de partícula entre 390 a 770 μm e temperatura de 850°C.

FIGURA A4 – Variação temporal da conversão para o calcário MI de diâmetros entre 390 e 770 μm , na temperatura de 850°C.

FIGURA A5 – Variação da conversão final em função do diâmetro médio das partículas do calcário MI na temperatura de 850°C.